



Уральский
федеральный
университет

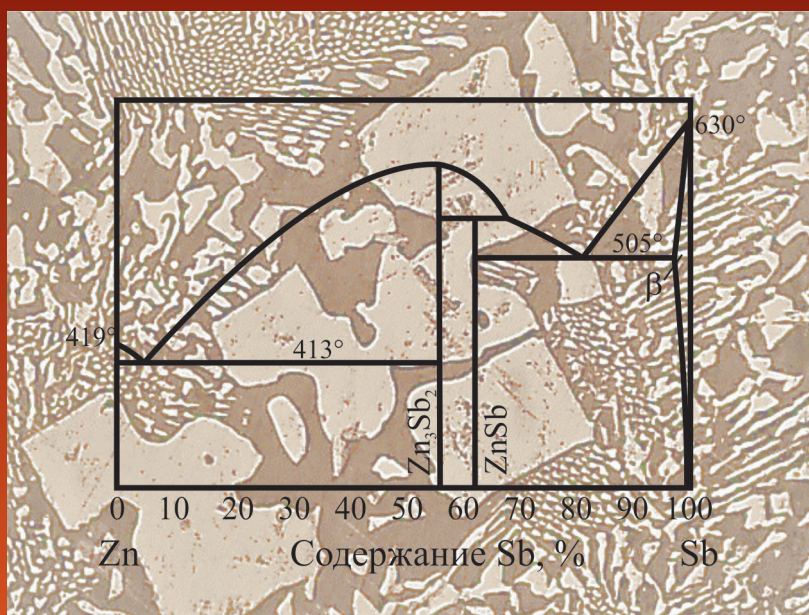
имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Институт новых материалов
и технологий

Е. А. ИШИНА
Н. Н. КУДРЯШОВА
О. В. МАСЛОВА

НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Е. А. Ишина, Н. Н. Кудряшова, О. В. Маслова

НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлениям подготовки
22.03.02, 22.04.02 — Металлургия,
22.03.01, 22.04.01 — Материаловедение
и технологии материалов

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2021

УДК 669.017.1(075.8)

ББК 34.2я73

И97

Рецензенты:

кафедра «Технология металлов» Уральского государственного лесотехнического университета (проф., д-р техн. наук *Б. А. Потехин*);

завлабораторией деформирования и разрушения ИМАШ УрО РАН

д-р техн. наук *С. В. Гладковский*

Научный редактор — проф., д-р техн. наук *М. А. Филиппов*

Ишина, Е. А.

И97 Неравновесная кристаллизация. Кинетика кристаллизации сплавов : учебное пособие / Е. А. Ишина, Н. Н. Кудряшова, О. В. Маслова ; М-во науки и высш. образов. РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 92 с. : ил.

ISBN 978-5-7996-3195-6

Учебное пособие предназначено для студентов. В пособии рассмотрен механизм и кинетика кристаллизации сплавов применительно к двухкомпонентным системам, условия возникновения ликвации в сплавах, а также меры борьбы с разными видами ликвации.

Библиогр.: 8 назв. Рис. 47. Табл. 1. Прил. 1.

УДК 669.017.1(075.8)

ББК 34.2я73

ISBN 978-5-7996-3195-6

© Уральский федеральный
университет, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

В пособии рассмотрены особенности кристаллизации сплавов, которая отлична от кристаллизации чистых металлов. Уделено внимание термодинамическим условиям равновесия фаз в сплавах, в том числе рассматриваются такие вопросы, как процессы «неравновесного равновесия» в зависимости от концентрации и величины свободной энергии, диффузионная и бездиффузионная кристаллизация, а также соотношение между скоростями кристаллизации в различных температурно-временных интервалах. Процесс роста новых фаз при кристаллизации трактуется как процесс диффузионного перемещения границы фаз. Приведены общие правила перемещения границы раздела, зависящие от процессов увеличения или уменьшения концентрации на границе раздела и соотношения межфазной и объемной диффузий. Большое внимание уделено процессам эвтектической кристаллизации, даны представления об образовании квазиэвтектики и о влиянии степени переохлаждения на особенности структурообразования в эвтектических сплавах. Рассмотрены условия возникновения неоднородности по химическому составу в сплавах, т. е. дендритной и зональной ликвации, а также меры борьбы с этими видами ликвации. Для закрепления полученных знаний студентам предлагается ответить на вопросы в конце глав. Таким образом, цель данного учебного пособия — изучить процессы кристаллизации двойных сплавов при различных скоростях охлаждения. Задачей рассмотрения данной темы является представление об особенностях структурообразования при неравновесной кристаллизации.

В пособии уделено внимание не только теоретическим, но и практическим вопросам. В приложении представлены лабораторные работы, в которых приведены цель, порядок работы, форма и содержание отчета.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация сплавов является значительно более сложным процессом по сравнению с кристаллизацией однокомпонентных систем, например кристаллизацией чистых металлов. На практике изучаются и применяются многокомпонентные сплавы, иногда содержащие до 10–15 компонентов.

Под кинетикой кристаллизации понимают пути и скорости перехода из жидкого в твердое состояния, т. е. нарастание количества твердой фазы во времени при постоянной или переменной температуре и различных механизмах затвердевания [1, 2].

При анализе процесса кристаллизации важно знать условия равновесия фаз в конкретных сплавах, которые описываются равновесными диаграммами состояния, а также рассмотреть механизм и кинетику фазового превращения жидкого в твердое состояние.

Диаграммы состояния показывают, какие фазы, какого состава и в каком количестве находятся в сплаве в равновесном состоянии, а также определяют направление, в котором должны пройти процессы при изменении внешних условий.

Кинетика и механизм описывают пути и скорость фазового превращения в конкретных условиях затвердевания. Таким образом дается действительное состояние, которое реализуется при реальных скоростях охлаждения.

Точное определение химических составов и весовых количеств фазовых и структурных составляющих в таких сплавах не представляется возможным. Однако существует ряд общих закономерностей формирования структуры с необходимыми свойствами, что позволяет с различной степенью точности дать общие принципы выбора компонентов этих сплавов, а также термовременных режимов их обработки.

Ряд положений, относящихся к кристаллизации однокомпонентных систем, применяется и к кристаллизации сплавов. К таким положениям относится величина критических зародышевых центров,

флуктуации энергии, которая необходима для образования частиц критического размера, представление о механизмах гомогенной (самопроизвольной) и гетерогенной (несамопроизвольной) кристаллизации.

Вместе с тем в результате кристаллизации сплавов могут образовываться новые фазы, имеющие другой химический состав, чем матричная жидкая фаза. В связи с этим, для образования частиц новой фазы, способной к росту, необходимы не только флуктуация энергии, но и флуктуация состава.

В данном учебном издании рассматриваются основные закономерности кинетики кристаллизации сплавов применительно к двухкомпонентным системам.

1. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

1.1. Термодинамические условия равновесия фаз в сплавах

Из геометрической термодинамики известно, что изменение свободной энергии какой-либо фазы переменного состава, в зависимости от концентрации при постоянных температуре и давлении, описывается кривой, представленной на рис. 1.

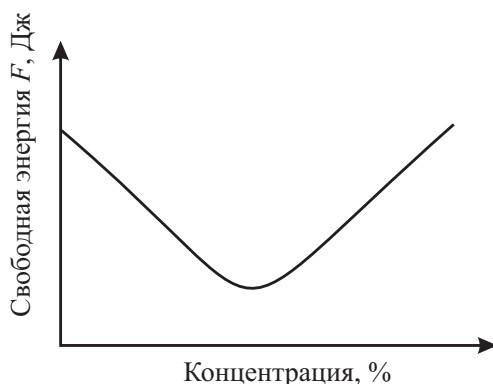


Рис. 1. Изменение свободной энергии однофазной системы в зависимости от химического состава фазы

Если система (сплав) состоит из двух или более числа фаз, то ее свободная энергия определяется по правилу смешения, например при наличии двух фаз

$$F_c = \frac{Q_1}{Q_c} F_1 + \frac{Q_2}{Q_c} F_2,$$

где F_c — удельная свободная энергия системы; Q_1 и Q_2 — вес первой и второй фазы соответственно; Q_c — вес всей системы; F_1 , F_2 — удельная свободная энергия первой и второй фазы соответственно.

Указанную зависимость можно представить графически, как это сделано на рис. 2. Точка c , которая определяет удельную свободную энергию системы, лежит на прямой. Эта прямая соединяет точки, которые характеризуют свободную энергию первой (точка a) и второй (точка b) фаз. Точка c делит эту прямую на отрезки обратно пропорциональные весовым количествам фаз.

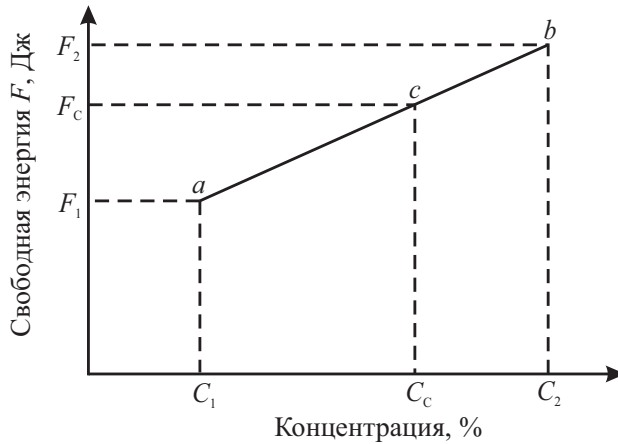


Рис. 2. Свободная энергия системы, состоящей из смеси двух фаз, имеющих конечную концентрацию C_1 и C_2 и удельные свободные энергии F_1 и F_2

Рассмотрим двойной сплав, состоящий из компонентов A и B , которые в твердом и жидком состояниях обладают неограниченной растворимостью друг в друге (рис. 3, a). Поскольку обе фазы, образующие систему, имеют переменный химический состав, то свободная энергия каждой фазы выражается кривой, имеющей минимум. На рис. 3, b показано изменение свободной энергии в зависимости от концентрации компонентов жидкой фазы и твердой α -фазы при произвольно выбранной температуре T . В соответствии с законами термодинамики самопроизвольный переход из одной фазы в другую должен сопровождаться уменьшением свободной энергии.

Обозначим концентрацию сплава, при которой пересекаются кривые изменения свободных энергий жидкой фазы и α -твердого раствора точкой C_0 . При анализе кривых на рис. 3, b можно предполагать, что во всех сплавах с концентрацией компонента B меньше значения C_0 кристаллизация возможна, т. к. свободная энергия твердой фазы меньше свободной энергии жидкой фазы того же состава, и поэтому для этих сплавов термодинамически устойчивой является твердая

фаза, например α -твердый раствор. Наоборот, в сплавах с концентрацией компонента B больше C_0 , кристаллизация не осуществляется, т. к. жидкая фаза имеет свободную энергию меньшую, чем у твердой, и поэтому является устойчивой. Кроме того, процесс перехода жидкой фазы в твердую того же состава возможен и без участия процессов диффузии в формировании кристаллов новой фазы. Такой механизм кристаллизации называется бездиффузионным [2].

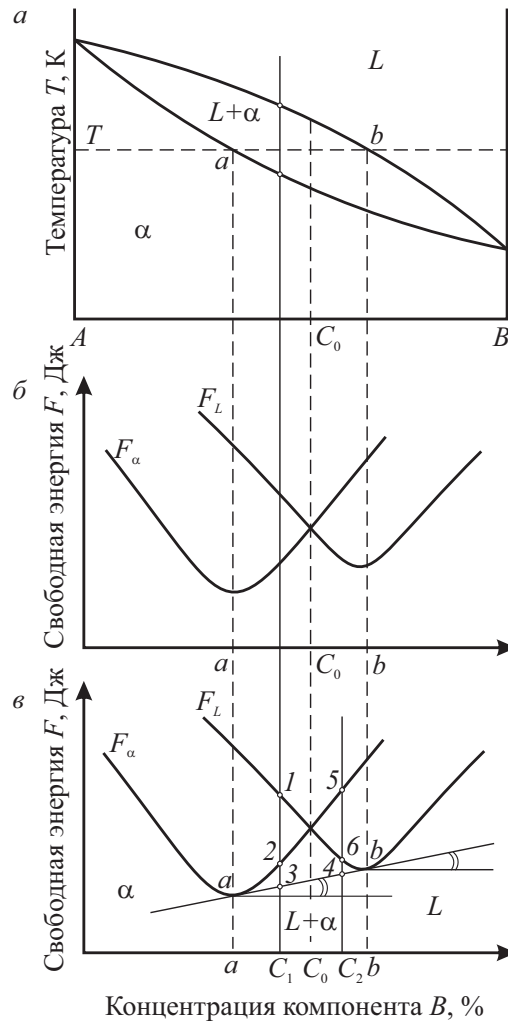


Рис. 3. Диаграмма состояния сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов (а), изотермы свободной энергии жидкой и твердой фаз (б, в) в зависимости от их химического состава при $T = \text{const}$

Однако существует энергетически более выгодный процесс кристаллизации. Если к кривым изменения свободной энергии жидкой и твердой фаз провести общую касательную, то точки касания a и b покажут химические составы твердой и жидкой фаз, смесь которых имеет минимальную энергию и, следовательно, будет наиболее устойчивой. Рассмотрим процессы, идущие при кристаллизации сплава C_1 (рис. 3, ϵ).

В данном сплаве возможен фазовый переход от жидкого состояния (точка 1) к твердой фазе α того же состава (точка 2). Такой процесс термодинамически возможен, т. к. он идет с уменьшением свободной энергии. Если в процессе кристаллизации происходит изменение химического состава фаз и состав жидкой фазы соответствует точке b , а α -фазы — точке a , то величина свободной энергии смеси этих фаз (точка 3) имеет минимальное значение.

Таким образом, при данной температуре T , кристаллизация всех сплавов, составы которых лежат между точками a и b , будет сопровождаться изменением химического состава фаз и, независимо от исходной концентрации, состав жидкой фазы соответствует точке b , твердой — точке a . Такой процесс требует для своего развития участия процессов диффузии, изменяющих концентрацию обеих фаз; он называется диффузионным.

Итак, по принципу минимума свободной энергии в сплавах при температуре T с концентрацией компонента B меньше величины, соответствующей точке a , устойчивой является α -твердый раствор. В сплавах с концентрацией компонента B от точки a до b , устойчиво двухфазное состояние $\alpha + L$, а в сплавах с концентрацией компонента B больше точки b , устойчивой является жидкая фаза L .

При диффузионном механизме кристаллизации, свободная энергия твердой фазы необязательно должна быть меньше, чем жидкой фазы. Главным условием в таком случае является уменьшение свободной энергии в целом. Например, в сплаве состава C_2 кристаллизация бездиффузионным путем невозможна, т. к. свободная энергия твердой фазы (точка 5) при данной температуре больше, чем жидкого раствора (точка 6). Однако диффузионная кристаллизация с изменением состава жидкой и твердой фаз до значения точек a и b соответственно приводит к понижению свободной энергии смеси жидкой и твердой фаз до точки 4, что ниже, чем у жидкой фазы.

Поскольку углы, которые образуются между касательной ab и осью концентрации, равны, постольку условия термодинамического равно-

весия двух фаз в дифференциальной форме описываются в виде равенства первых производных свободных энергий рассматриваемых фаз по концентрации

$$\frac{d(F_L)_b}{d(C_L)_b} = \frac{d(F_\alpha)_a}{d(C_\alpha)_a},$$

где F_L и F_α — свободные энергии жидкой и твердой фаз; C_L и C_α — концентрации этих фаз.

Аналогично представленному выше можно записать и условия равновесия трех фаз в бинарных системах, которые наблюдаются, например, при эвтектических и перитектических превращениях (рис. 4). Три фазы будут находиться в равновесии при постоянной температуре ($T_{\text{эвт}} = \text{const}$), если можно провести общую касательную к кривым свободной энергии этих фаз как функциям состава.

$$\frac{d(F_\alpha)_a}{d(C_\alpha)_a} = \frac{d(F_L)_b}{d(C_L)_b} = \frac{d(F_\beta)_c}{d(C_\beta)_c},$$

где F_α , F_L и F_β — свободные энергии α -, L - и β -фаз; C_α , C_L и C_β — концентрация этих фаз.

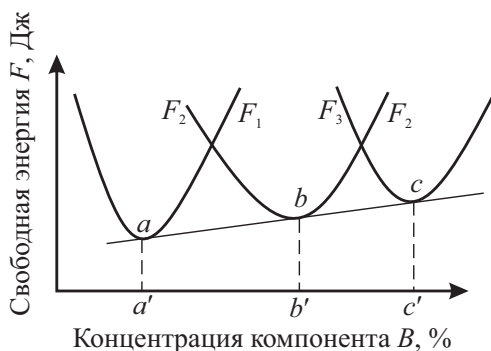


Рис. 4. Изотерма свободной энергии трех фаз при температуре эвтектического превращения

Точки касания a , b и c показывают химические составы фаз, смесь которых обладает минимальной свободной энергией. В этом случае если в сплавах концентрация компонента B менее точки a , то устойчивой будет α -фаза. В сплавах, состав которых находится между точками a и c , устойчивым будет смесь трех фаз, а в сплавах, в которых концентрация компонента B будет больше точки c , устойчивой является β -фаза.

Анализ кривых свободной энергии фаз лежит в основе термодинамического построения диаграмм состояния. По кривым свободной энергии можно построить любой тип диаграмм состояния и, наоборот, по известной диаграмме состояния можно судить о характере расположения кривых свободной энергии фаз при различных температурах.

Рассмотрим изменение свободных энергий в зависимости от концентрации различных фаз на диаграмме с ограниченными твердыми растворами α и β и наличием эвтектического превращения (рис. 5). Термодинамическое равновесие трехфазного состояния при $T_{\text{эвт}}$ показано на примере эвтектического превращения (рис. 5, б). Изучим изменение свободной энергии от концентрации при температуре $T_1 > T_{\text{эвт}}$ (рис. 5, в). При температуре T_1 , в зависимости от химического состава сплава, в равновесии может быть α -твердый раствор; смесь α -твердого раствора и жидкой фазы, составы которых определяются точками г и д соответственно; жидкая фаза L , смесь жидкого и β -растворов, их составы соответствуют точкам е и ж; и, наконец, β -твердый раствор. При температуре T_1 в сплавах, концентрация которых левее точки г, термодинамически устойчивым является α -твердый раствор. В сплавах с концентрацией, лежащей между точками г и д, устойчивой является смесь α (состава г) + жидкая фаза L (состава д). В интервале концентраций д—е наиболее устойчивой фазой является жидкий раствор. В интервале е—ж термодинамически устойчивой является смесь жидкой фазы состава точки е и β -фазы состава точки ж. Правее термодинамически устойчивой точки ж находится один β -твердый раствор. Трехфазное равновесие $\alpha + L + \beta$ при данной температуре невозможно, поскольку к кривым свободных энергий этих фаз нельзя провести общую касательную.

На рис. 5, г показано изменение свободной энергии жидкой фазы L и α - и β -твердых растворов при температуре $T_2 < T_{\text{эвт}}$. При данной температуре возможно образование следующих смесей: $\alpha + L$; $L + \beta$, — а также $(\alpha + \beta)$ -твердых растворов. Однако наименьшая свободная энергия достигается в случае образования смеси $(\alpha + \beta)$ -твердых растворов между точками к и м. Таким образом, левее точки к в равновесии находится α -фаза, в интервале концентраций между точками к и м — смесь $(\alpha + \beta)$ -фаз, правее точки м — β -фаза. В связи с этим следует иметь в виду, что в определенных условиях при заданных температурах возможно образование метастабильных смесей, образованию которых способствует значительное уменьшение свободной энергии.

Такие «метастабильные равновесия» могут при определенных условиях существовать достаточно долго и определять структурообразование и кинетику кристаллизации.

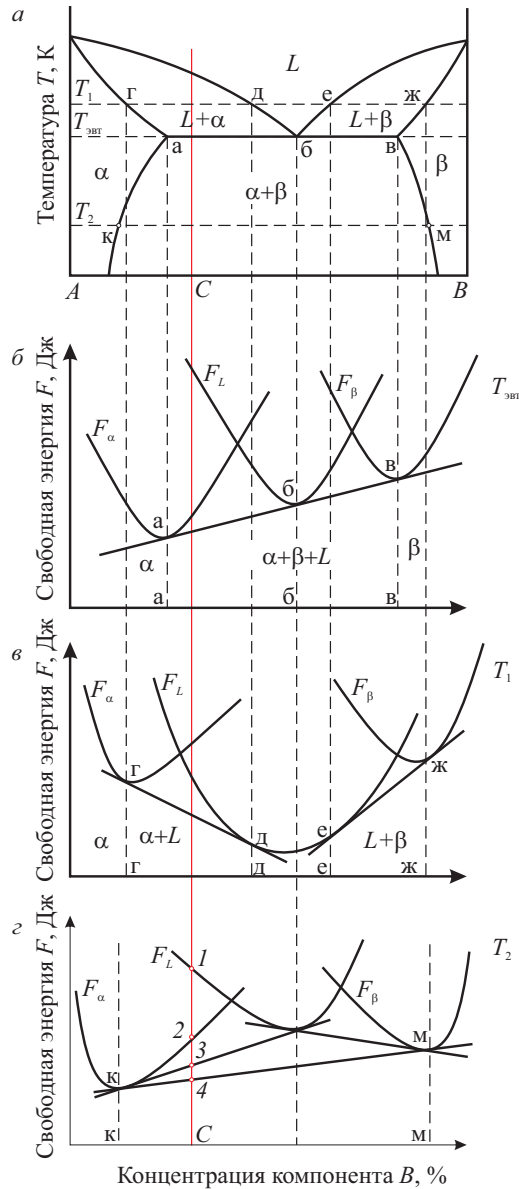


Рис. 5. Диаграмма состояния для сплавов с эвтектическим превращением (а) и изотермы свободной энергии фаз при температурах: б — эвтектического превращения; в — T_1 ; з — T_2

Исходя из сказанного следует, что кристаллизация сплава концентрации C может приводить к очень разным структурным механизмам кристаллизации сплава и получаемым в результате структурам. В таком сплаве возможно образование α -твердого раствора бездиффузионным путем такого же состава, что и жидкая фаза, при этом свободная энергия уменьшается от точки 1 до точки 2. Дальнейшее понижение свободной энергии системы (от точки 2 до точки 3) может быть связано с образованием метастабильной смеси α -фазы (точка a) и жидкой фазы L (точка b). Обе эти фазы образуются диффузионным путем. И, наконец, возможно образование наиболее стабильной смеси α (точка k) + β (точка m) при уменьшении свободной энергии системы от точки 3 до точки 4.

1.2. Роль поверхностной энергии

Равновесные диаграммы состояния не учитывают поверхностную энергию, возникающую на границе раздела фаз. Считается, что эта энергия имеет минимальное значение и остается постоянной во время всего процесса кристаллизации. Такое допущение справедливо в случае плоской границы раздела между фазами, т. е. радиус кривизны $r = \infty$, следовательно, частицы имеют достаточно большой размер [1, 2].

Фактически возникающие при затвердевании частицы твердой фазы всегда малы, граница их раздела с жидкой фазой криволинейна, в результате чего появляется дополнительный фактор — величина поверхностной энергии. При криволинейной поверхности раздела между фазами, условия равновесия изменяются и зависят от радиуса кривизны соприкасающихся фаз.

Известно, что растворимость фазы в фазе растворителя зависит от степени дисперсности растворяемой фазы. Чем выше степень дисперсности растворяемой фазы, тем больше ее растворимость [2]. Эта зависимость (рис. 6) выражается с помощью уравнения Фрейндлиха — Томпсона

$$\ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r},$$

где S_r и S_∞ — молярные растворимости частиц радиуса r и ∞ ; M — молекулярный вес; σ — поверхностное натяжение; R — газовая посто-

янная; T — температура; ρ — плотность; r — радиус частиц дисперсной фазы, т. е. радиус кривизны поверхности раздела между фазами.

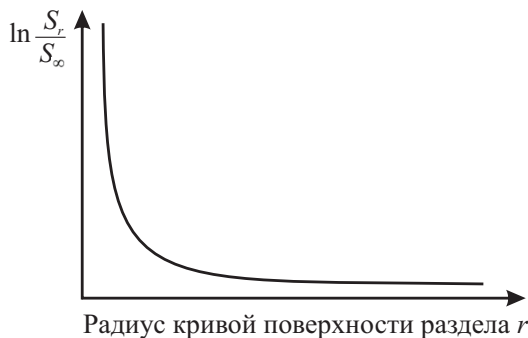


Рис. 6. Влияние степени кривизны поверхности раздела на растворение частиц

Чем меньше радиус кривизны поверхности раздела фаз, тем больше отличаются действительные условия равновесия от условий равновесия в обычных диаграммах состояния. Рассматривая приведенную зависимость растворимости от радиуса кривизны поверхности раздела, отметим, что наиболее значительное влияние дисперсности частиц на их растворимость наблюдается только в области очень малых радиусов. При больших радиусах кривизны условия равновесия дисперсных частиц мало отличаются от условия растворимости частиц бесконечного радиуса.

Чем меньше размеры частиц твердой фазы (α -твердого раствора), тем больше ее растворимость в жидкой фазе и, следовательно, тем меньше концентрация компонента B в жидкой фазе, находящемся в равновесии с частицами малого размера при данной температуре. Влияние этого фактора на условие равновесия фаз показано смещением линий ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния (рис. 7). Чем меньше частиц, т. е. чем меньше ее радиус кривизны, тем больше смещение линий ликвидуса влево.

Отметим, что смещение линии ликвидуса относительно равновесного состояния влево будет в том случае, когда граница между α - и жидкой фазой (L) выпукла в сторону жидкой фазы. Теоретически можно представить, что граница раздела между α -фазой и жидкой (L) выпукла в сторону α -фазы. В этом случае линия ликвидуса будет смещаться вправо, в область больших концентраций компонента B , однако вероятность образования таких частиц весьма мала [1, 2].

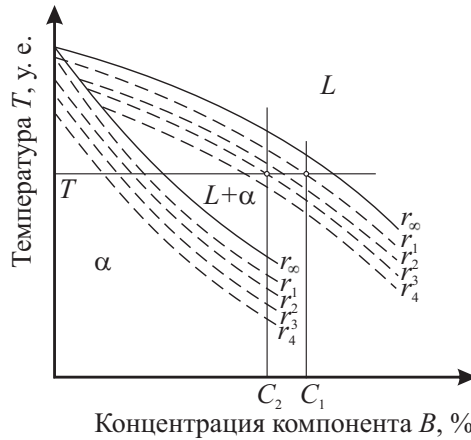


Рис. 7. Смещение линий ликвидуса и солидуса при различной кривизне межфазовой поверхности раздела: $r_{\infty} > r_1 > r_2 > r_3 > r_4$

1.3. Закон о конкурирующих возможностях превращения

Правило ступеней В. Оствальда и закон о конкурирующих возможностях превращений имеет большое значение при описании возможных путей превращения в сплавах.

По правилу В. Оствальда при фазовых превращениях наиболее устойчивая фаза, которая обладает минимальным уровнем свободной энергии, образуется не из материнской фазы, а через ряд промежуточных фаз, каждая из которых имеет более низкое значение свободной энергии, чем предыдущая.

Закон о конкурирующих возможностях превращения говорит о том, что если в сплаве возможно образование различных промежуточных фаз, то в первую очередь появятся те, приближение к которым происходит с наибольшей скоростью и сопровождается хотя бы небольшим понижением значения свободной энергии. Если в сплавах возможно существование нескольких промежуточных состояний, то превращение будет одновременно затрагивать все возможные состояния, но наибольшее развитие получит то, которое происходит быстрее других.

Возникающие промежуточные фазы являются метастабильными, но в определенных условиях могут существовать длительное время.

Примером таких состояний является образование цементита в сплавах железо — углерод, который, как известно, при соответствующих условиях со временем превращается в стабильную фазу графит.

1.4. Диффузионное перемещение границы раздела фаз

При кристаллизации сплавов, возникающие зародышевые центры обычно существенно отличаются от химического состава жидкой фазы. Это связано с тем, что при образовании новой фазы того же химического состава, что и состав жидкой фазы, свободная энергия системы может не понижаться, а повышаться. В этих условиях возникающие зародышевые центры твердой фазы должны отличаться по химическому составу от состава жидкой фазы и для их образования необходимой является не только флуктуация энергии, как это имеет место в случае однокомпонентных систем, но и флуктуация состава. Флуктуации состава представляют собой случайные временно существующие отклонения состава отдельных объемов от среднего состава фазы в целом. На основании теории вероятности было показано, что в любой макроскопически однородной фазе всегда существует целый спектр флуктуаций состава, отличающихся друг от друга как размерами, так и химическим составом.

Как и в однокомпонентных системах, не всякая твердая частица, возникающая в жидком сплаве, оказывается способной к росту. Чтобы частица с течением времени могла расти, она должна иметь размер равный или превышающий критический, поскольку рост таких частиц сопровождается уменьшением свободной энергии сплава. Если для однокомпонентных систем критический размер частицы новой фазы определяется только по температуре переохлаждения, то критический размер частиц в сплавах существенно зависит еще и от концентрации жидкого раствора, определяющей при постоянной температуре степень пересыщения жидкого раствора по отношению к твердой фазе.

Степень пересыщения жидкой фазы определяется как разность состава жидкого раствора вокруг частиц радиусом r_∞ и исходного состава жидкой фазы рассматриваемого сплава, которая, в процессе охлаждения жидкого раствора из однофазной области до выбранной температуры T , не изменяется. Таким образом, для сплава C_1 степень пересыщения равна разности $Cr_\infty - Cr_1$.

С учетом растворимости частиц различного размера (рис. 7) критический размер зародыша твердой фазы при данной температуре определяется по точке пересечения линии состава сплава с соответствующей смещенной линией ликвидуса. Легко показать, что при данной температуре критический размер зародыша будет тем меньше, чем больше степень пересыщения жидкого раствора относительно равновесной линии ликвидуса.

Действительно, поскольку растворимость частиц различного размера при данной температуре должна быть различной, постольку линии ликвидуса и солидуса для этих частиц будут смещаться, как это показано на рис. 7. Для сплава C_2 , при температуре T частицы размеров $r_\infty > r_1 > r_2$ способны к росту, т. е. их размер больше критического. Для частицы размером r_3 линия температуры T совпадает с температурой соответствующей линии ликвидуса, и поэтому такая частица будет находиться в равновесии с жидкой фазой состава C_2 . Частица радиусом r_3 в данном случае соответствует критическому размеру. Степень пересыщения сплава C_2 при данной температуре больше, чем в сплаве C_1 , и, следовательно, способных к росту частиц твердой фазы в нем больше.

Таким образом, критический размер возникающих зародышей в сплавах оказывается тем меньше, чем больше степень переохлаждения и пересыщения жидкого раствора относительно равновесной линии ликвидуса. Соответственно этому меняется и количество зародышей, возникающих за единицу времени в единице объема жидкой фазы. Оно оказывается тем больше, чем больше степень переохлаждения и больше степень пересыщения жидкой фазы относительно равновесной линии ликвидуса. Кроме того, для анализа возможных путей превращения в сплавах большее значение имеет правило ступеней Оствальда и закон о конкурирующих возможностях превращения.

В процессе кристаллизации сплавов необходимо учитывать роль несамопроизвольной, гетерогенной кристаллизации, которая осуществляется легче при следующих условиях:

- поверхностное натяжение на границе раздела посторонняя частица (подложка) — кристалл меньше, чем на границе раздела жидкая фаза — кристалл;
- подложка изменяет состав ближайших к ней объемов жидкой фазы в сторону большего ее пересыщения по отношению к кристаллам образовавшейся твердой фазы;

- на поверхности подложки имеются микропоры, в которых сохраняются микроскопические кусочки твердой фазы, т. е. фактически имеются готовые зародыши, на которых и происходит кристаллизация.

Общее число зародышей определяется в соответствии с количеством зародышевых центров, возникающих при гомогенной и гетерогенной кристаллизации. Хотя значение каждого процесса в конкретных условиях может быть различным.

1.5. Закономерности диффузионного перемещения границы раздела фаз

Современная теория рассматривает процесс роста зародышей как частный случай диффузионного перемещения границы раздела фаз. Как только в жидком растворе возникла твердая частица, между ней и жидкой фазой появляется граница раздела. Если граница растет, то это означает перемещение границы раздела в сторону жидкой фазы; если она растворяется, то граница перемещается в сторону твердой фазы (рис. 8).

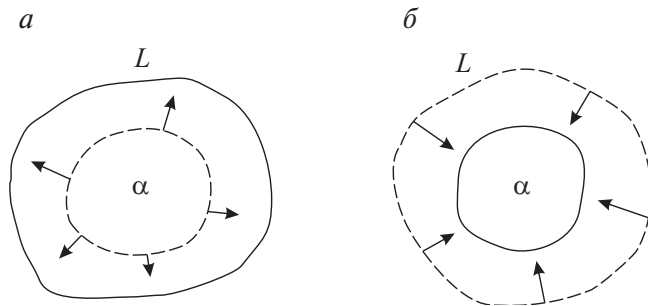


Рис. 8. Перемещение границы раздела фаз:

- a* — в сторону жидкой фазы (рост кристалла α -фазы);
б — в сторону α -фазы (растворение твердой фазы)

Используются два основных допущения при анализе закономерностей перемещения границы фаз:

- граница раздела между фазами является плоской, т. е. не учитывается роль поверхностной энергии;

- предполагается, что на границе раздела, благодаря «междуфазовой» диффузии, заключающейся в переходе атомов (ионов) из одной фазы в другую, быстро устанавливается равновесная концентрация фаз, которая определяется в зависимости от природы контактирующих фаз, температуры и кривизны междофазовой поверхности раздела.

Для установления равновесных концентраций на границе раздела фаз требуются ничтожно малые перемещения атомов, поэтому такое равновесие достигается крайне быстро. В это время внутренние объемы контактирующих фаз имеют еще исходный химический состав, благодаря чему на границе раздела фаз создается перепад концентраций.

Передвижение границы раздела фаз в ту или иную сторону происходит вследствие диффузии соприкасающихся фаз. Процессы диффузии стремятся выровнять состав каждой из фаз и тем самым нарушают пограничные концентрации на границе раздела. Это нарушение пограничных концентраций обуславливает протекание «междуфазовой» диффузии, т. е. переход определенных атомов (ионов) из одной фазы в другую, быстро восстанавливающую равновесные концентрации на границе раздела фаз. Таким образом, процесс диффузии внутри фаз, прилегающих к границе раздела, так называемой объемной диффузии, приводит к переходу атомов (ионов) из одной фазы в другую, т. е. к «междуфазовой» диффузии. Но «междуфазовая» диффузия, заключающаяся в переходе атомов из одной фазы в другую, неизбежно вызывает перемещение границы раздела фаз в обратном направлении и стремится восстановить равновесные составы на границе раздела.

В результате одновременного протекания процессов объемной и «междуфазовой» диффузии на перемещающейся границе раздела фаз устанавливаются пограничные составы, которые в какой-то мере отличаются от равновесных значений. Это отличие определяется по соотношению скоростей протекания указанных двух процессов. Чем медленнее протекает объемная диффузия и чем быстрее развивается междофазная диффузия, тем меньше отличаются пограничные составы соприкасающихся фаз от равновесной концентрации. В первом приближении можно считать, что на границе раздела соприкасающихся фаз устанавливаются и поддерживаются постоянные равновесные концентрации растворенного компонента.

Обозначим равновесный состав жидкой фазы на границе раздела с α -фазой как $C_{L-\alpha}$, а состав α -твердого раствора на границе раздела

с жидкой фазой — $C_{\alpha \rightarrow L}$. Саму границу раздела фаз схематически изобразим вертикальной прямой, на которой отмечаются равновесные концентрации фаз, а именно концентрация компонента B , % (рис. 9). Считается, что возникшая частица α -фазы мала и поэтому имеет постоянный химический состав, т. е. в объеме α -фазы практически отсутствует диффузия. Рассмотрим сплав, концентрация которого соответствует C_1 . Для такого случая положение на границе раздела для этого сплава при постоянной температуре изображено в виде схемы (рис. 9, б).

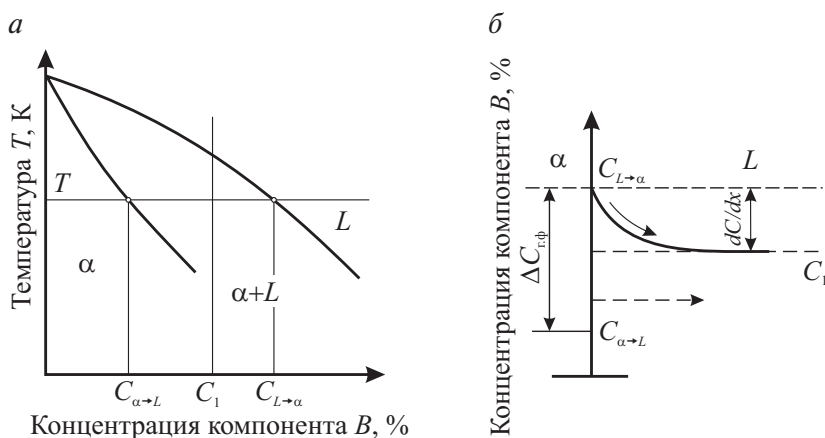


Рис. 9. Диаграмма состояния (а) и схема влияния объемной диффузии внутри жидкой фазы на направление перемещения границы раздела фаз (б)

Объемная диффузия внутри жидкой фазы, направленная на выравнивание химического состава по всему ее объему, стремится отвести атомы компонента B от границы раздела и таким образом понизить на границе концентрацию компонента B . Поскольку по условию она должна оставаться постоянной, то, чтобы ее сохранить, часть атомов компонента A должна перейти через границу раздела из жидкой фазы в твердую (межфазовая диффузия), а сама граница должна переместиться в сторону жидкой фазы, следовательно, частица α -твердого раствора будет расти (направление перемещения показано пунктирной стрелкой).

Имеется ряд правил перемещения границы раздела фаз:

- если диффузионные процессы стремятся понизить концентрацию какого-либо компонента на границе раздела фаз, то граница раздела перемещается в сторону фазы с большей концентрацией этого компонента;

- если диффузионные процессы внутри фаз стремятся повысить концентрацию какого-либо компонента на границе раздела фаз, то, для сохранения пограничной равновесной концентрации, граница раздела перемещается в сторону фазы с меньшей концентрацией этого компонента (рис. 10, а, б);
- если к границе раздела атомы компонента B с одной стороны подводятся, а с другой — отводятся, направление передвижения границы раздела будет определяться по соотношению скоростей подвода V_2 и отвода V_1 атомов компонента B (рис. 10, в). Если количество подводимых за единицу времени атомов будет больше, чем отводимых, то граница раздела должна передвинуться в сторону фазы, имеющей на границе меньшую концентрацию компонента B , и наоборот. Если скорости отвода и подвода атомов (ионов) к границе раздела и от нее одинаковы, то граница раздела перемещаться не будет, т.е. ни одна из фаз не будет расти за счет другой.

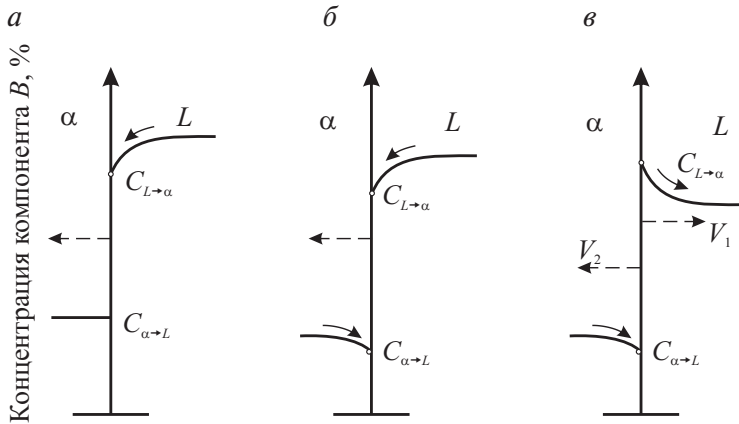


Рис. 10. Направление диффузионного перемещения границы раздела фаз в зависимости от характера процессов объемной диффузии в контактирующих фазах

При перемещении границы раздела фаз происходит переход одной фазы в другую. Этот переход требует изменения концентрации в пределах превратившегося объема на величину разности концентраций на границе старой и новой фаз $\Delta C_{г.ф}$ (рис. 11).

Путь dL , проходимый границей раздела в сторону одной из фаз, определяется количеством атомов и разностью пограничных концен-

траций данного элемента (величиной перепада концентраций на границе раздела фаз). Эта зависимость может быть представлена в следующем виде:

$$dL = K \frac{dm}{\Delta C_{\text{г.ф}}},$$

где K — коэффициент, учитывающий объем атомов (ионов) в одной и другой фазе; dm — количество атомов (ионов), подводимых к границе раздела или отводимых от нее, отнесенное к единице площади границы раздела фаз; $\Delta C_{\text{г.ф}}$ — перепад концентраций на границе раздела фаз.

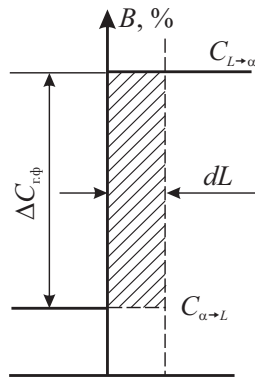


Рис. 11. Перемещение границы раздела на расстояние dL под влиянием отвода dm атомов элемента B (dm равно заштрихованной площади)

Количество атомов, подводимых к границе раздела фаз или отводимых от нее dm , может быть выражено известным уравнением диффузии

$$dm = D \frac{dc}{dx} \cdot d\tau,$$

где D — коэффициент диффузии; $\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации внутри фазы, в которой протекает диффузия; $d\tau$ — время.

Таким образом, скорость передвижения границы раздела фаз $\frac{dL}{d\tau}$ будет

$$V = \frac{dL}{d\tau} = kD \frac{dc / dx}{\Delta C_{\text{г.ф}}}.$$

Естественно, что при отсутствии перепада (градиента) концентрации внутри фаз, прилегающих к границе раздела, объемной диффузии не будет, не будет и межфазовой диффузии, а следовательно, и скорость передвижения границы раздела фаз окажется равной нулю.

Чем больше градиент концентрации внутри контактирующих фаз и чем больше коэффициент диффузии, тем быстрее происходит передвижение границы раздела фаз. Чем больше перепад концентраций на границе раздела фаз, тем меньше, при прочих равных условиях, скорость передвижения границы раздела.

Такой анализ закономерностей диффузионного перемещения границы раздела фаз является приближенным. В действительности на перемещающейся границе раздела, в результате одновременного развития объемной и межфазовой диффузии, в зависимости от соотношения их скоростей, устанавливаются составы, несколько отличающиеся от равновесных. Чем медленнее протекает объемная диффузия и быстрее — межфазовая, тем ближе составы соприкасающихся фаз к равновесным значениям. Кроме того, при выведении скорости перемещения границы раздела фаз V предполагалось, что диффузия одного компонента вызывает встречную диффузию второго компонента, протекающую с такой же скоростью. Учесть влияние этих факторов можно, но данное обстоятельство усложняет расчеты. Для качественной и приблизительной количественной оценки процесса такой подход является справедливым.

1.6. Кристаллизация твердых растворов при постоянной температуре

Рассмотрим изменения скорости роста зародышей α -твердого раствора во времени при постоянной температуре с учетом поверхностной энергии на границе раздела фаз. Как уже отмечалось, это фактор графически изображается смещением линий солидуса и ликвидуса относительно их равновесного положения в сторону меньших концентраций по компоненту B (см. рис. 7).

При переохлаждении жидкого раствора сплава концентрации C_1 до температуры частицы T , в нем возникают зародыши размером радиуса r_2 . Как следует из рис. 12, для сплава концентрации C_1 при температуре T критический размер зародыша α -твердого раствора равен r_3 . Размер возникшей частицы α -твердого раствора больше критическо-

го $r_2 > r_3$. Дальнейший рост частицы r_2 обусловлен процессами объемной диффузии в жидком растворе, возникающими за счет разности составов жидкой фазы, находящейся в равновесии с частицами r_2 и исходным составом жидкой фазы состава $C_L \rightarrow \alpha_{r_2} - C_1$ (рис. 12, в). Как следует из рис. 12, в, концентрация компонента B в жидкой фазе, контактирующей с частичкой α -фазы радиуса r_2 , больше, чем в объеме жидкой фазы. В этом случае возникает градиент концентраций dC/dx , который вызывает отвод атомов компонента B из жидкой фазы, контактирующей с частицей радиусом r_2 , вглубь жидкой фазы, т. е. диффузионные процессы стремятся понизить концентрацию компонента B в жидкой фазе, контактирующей с α -частицей r_2 .

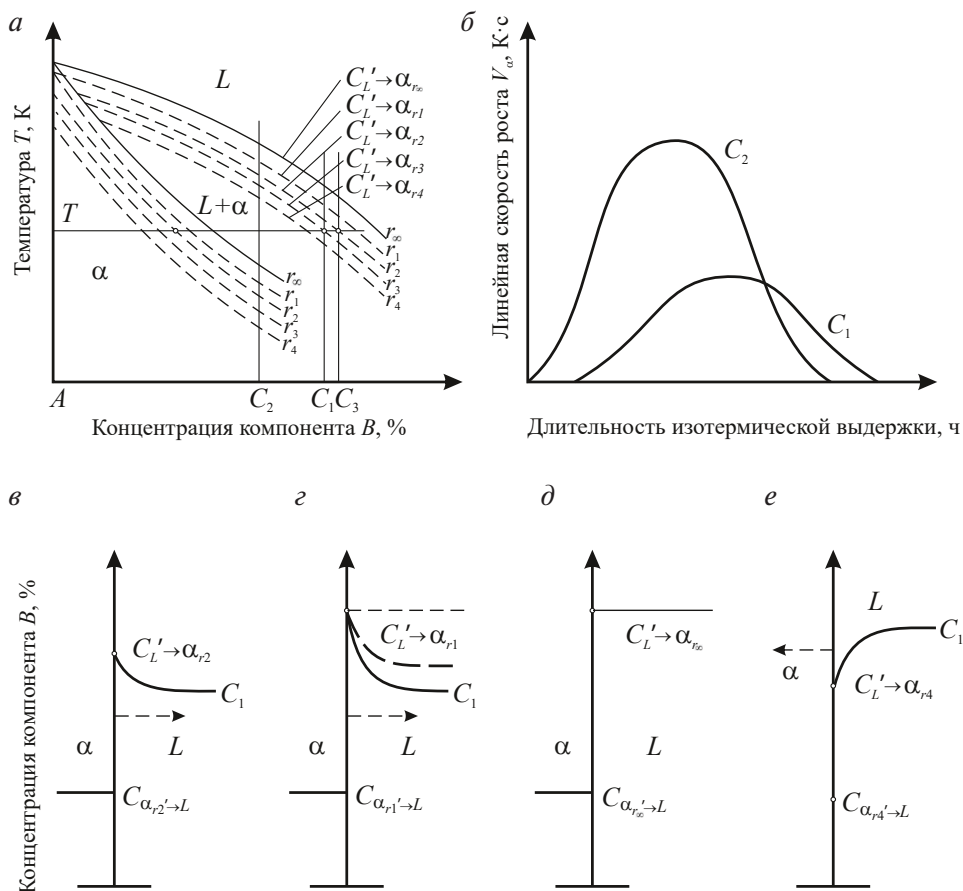


Рис. 12. Участок диаграммы состояния (а) и характер изменения линейной скорости роста α -фазы в процессе изотермической выдержки для трех сплавов различного состава

Известно, что если диффузионные процессы стремятся понизить концентрацию какого-либо компонента на границе раздела фаз, то граница раздела перемещается в сторону фазы с большей концентрацией этого компонента. Из двух фаз α и жидкой (L) большую концентрацию компонента B имеет жидкая фаза. Следовательно, граница раздела α и L перемещается в сторону жидкой фазы, т. е. α -частица растет. В процессе роста частицы, ее размеры последовательно изменяются до r_2 , r_1 и r_∞ , т. е. увеличивается градиент концентрации по объему жидкой фазы, и поэтому скорость роста кристалла α -твердого раствора возрастает (см. рис. 12, *в, г, д*). При достижении частицей размеров, при которых ее растворимость мало отличается от растворимости частицы r_∞ , границу раздела фаз практически можно считать плоской, дальнейшее укрупнение частицы не изменяет пограничных концентраций, за счет чего скорость роста некоторое время остается постоянной.

Протекающие по объему жидкой фазы процессы диффузии постепенно уменьшают градиент концентрации, выравнивая состав жидкой фазы по ее объему, и поэтому скорость начинает уменьшаться. В тот момент, когда концентрация компонента B во всем объеме жидкой фазы будет равна пограничной ($C_L \rightarrow \alpha_{r_\infty}$), рост кристаллов α -фазы прекратится (см. рис. 12, *д*).

Что будет происходить с частицей α -фазы радиуса меньше критического, например r_4 ? Как следует из рис. 12, *е*, концентрация компонента B в жидкой фазе, контактирующей с α -частицей радиуса r_4 , меньше, чем в объеме жидкой фазы. В этом случае будет протекать диффузия, стремящаяся повысить концентрацию компонента B в жидкой фазе, граничащей с α -частицей радиуса r_4 . Если диффузионные процессы стремятся повысить концентрацию какого-либо компонента на границе раздела фаз, то граница раздела перемещается в сторону фазы с меньшей концентрацией этого компонента. Из двух фаз: α - и жидкой (L) — меньшую концентрацию компонента B имеет α -фаза. Следовательно, граница раздела α - и L -фаз перемещается в сторону твердой фазы, т. е. α -частица растворяется.

В сплаве состава C_3 при данной температуре частицы с радиусом r_3 расти не могут, т. к. жидкий раствор по отношению к данным частицам оказывается ненасыщенным, и при их образовании в жидкой фазе по ее объему развиваются процессы диффузии, которые приводят к растворению этих частиц.

Абсолютные значения скорости роста кристаллов α -фазы при данной температуре зависят от состава сплава, который определяет величину градиента концентрации dC/dx . Чем меньше градиент концентрации, тем позднее начинается рост кристаллов α -фазы и тем медленнее они растут (сравним кривые линейной скорости роста для сплавов C_1 и C_2 на рис. 12, б).

Понижение температуры превращения приводит к изменению линейной скорости роста. С одной стороны, уменьшение критического размера зародыша и увеличение градиента концентрации по объему жидкой фазы вызывает повышение скорости роста, с другой стороны, уменьшение коэффициента диффузии препятствует процессу роста. Поэтому, как правило, кривая линейной скорости роста твердой фазы при изменении температуры кристаллизации имеет максимум, причем для построения кривой использованы средние значения скоростей при каждой температуре (рис. 13).

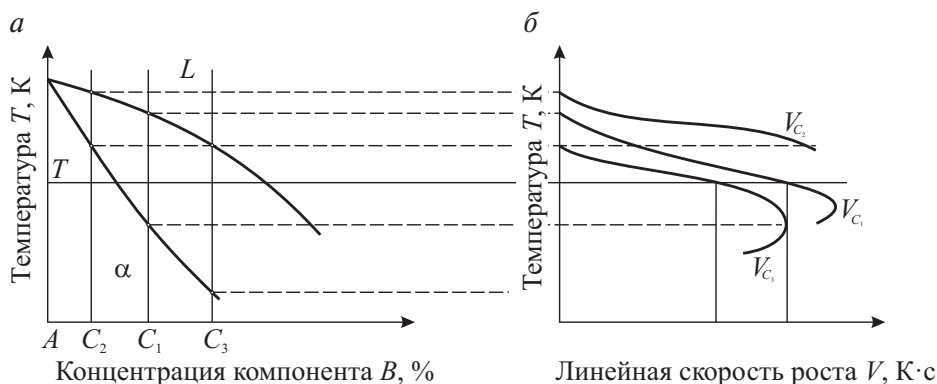


Рис. 13. Диаграмма состояния (а) и линейные скорости V роста новой фазы в зависимости от состава и температуры (б)

Наблюдать этот максимум можно только при наличии широкого интервала температур между линиями ликвидуса и солидуса, т. е. когда температура конца кристаллизации существенно отличается от температуры начала процесса. Если кристаллизация протекает в узком интервале температур и коэффициент диффузии высок в течение всего процесса, увеличение степени переохлаждения приводит только к увеличению линейной скорости роста. Скорость роста образующейся твердой фазы существенно зависит также от состава сплава. При одинаковой температуре превращения, линейная скорость роста

кристаллов α -твердого раствора будет тем больше, чем ниже концентрация компонента B в исходной жидкой фазе.

1.7. Диффузионная и бездиффузионная кристаллизация сплавов

Процесс кристаллизации происходит в результате возникновения и последующего роста кристаллов, состав которых отличается от исходного состава жидкой фазы. Для его протекания необходимо развитие диффузионных процессов и перераспределение состава между фазами, и поэтому такой процесс условно может быть назван процессом диффузионной кристаллизации. Иногда его называют также процессом избирательной кристаллизации, т. к. возникающая твердая фаза обычно содержит повышенное количество определенного компонента. Очевидно, что процесс избирательной, или диффузионной, кристаллизации сильно отличается от процесса кристаллизации чистых металлов, при котором возникающая твердая фаза имеет состав, точно соответствующий составу исходной жидкой фазы, и для ее образования не требуется перераспределения состава между фазами. Поэтому условно, в отличие от процесса кристаллизации сплавов, процесс кристаллизации чистых металлов может быть назван бездиффузионным.

Естественно, возникает вопрос, может ли подобный процесс бездиффузионной кристаллизации происходить не только в чистых металлах, но и в сплавах?

При анализе кривых свободной энергии жидкой и твердой фаз (см. рис. 3), отмечалось, что в сплавах, состав которых лежит левее точки пересечения кривых C_0 , принципиально возможна бездиффузионная кристаллизация, которая не сопровождается изменением химического состава фаз.

Если на диаграмму состояния нанести составы сплавов, для которых свободные энергии жидкой и твердой фаз равны (рис. 14), то геометрическое место таких точек дает линию T_0 . Таким образом, можно видеть, что, помимо обычных линий ликвидуса и солидуса, отражающих условия равновесия фаз при различных температурах, на диаграмме состояний можно наметить еще одну характерную линию T_0 .

Эта линия хотя и не соответствует идеальным условиям равновесия, характеризует весьма интересные свойства рассматриваемых сплавов. Все сплавы, фигуративная точка которых попадает на линию T_0 , имеют одинаковые значения свободной энергии как в жидком, так и в твердом состояниях. Если фигуративная точка сплава оказывается выше T_0 , то свободная энергия жидкой фазы будет меньше свободной энергии твердой фазы того же состава (рис. 14) и кристаллизация сплавов может протекать только диффузионным путем.

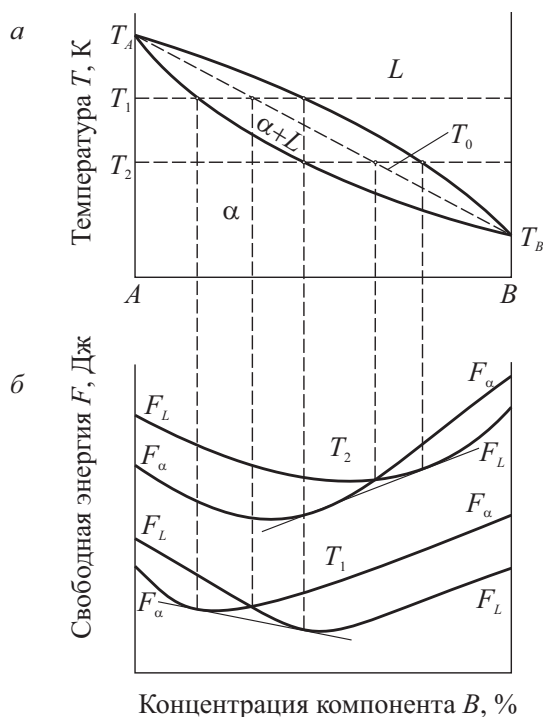


Рис. 14. Диаграмма состояния с нанесенной линией T_0 (а) и кривые свободных энергий при различных температурах (б)

Наоборот, при температурах ниже T_0 , свободная энергия жидкой фазы оказывается выше, чем у твердой фазы того же состава. В результате этого, при переохлаждении жидкого раствора ниже температуры T_0 , наряду с диффузионной кристаллизацией, появляется возможность развития и процесса бездиффузионной кристаллизации, при котором возникающая твердая фаза имеет тот же состав, что и исходный состав жидкой фазы. Конечно, эта возникающая твердая фаза не соот-

ветствует идеальным условиям равновесия, и поэтому вслед за ее образованием могут происходить процессы перераспределения состава между фазами, стремящиеся приблизить составы твердой и жидкой фаз к равновесным значениям, определяемым в соответствии с положением линий солидуса и ликвидуса при данной температуре. Насколько эти диффузионные процессы перераспределения состава между фазами получают реальное развитие, определяется кинетическими условиями, и их протекание может отразиться на бездиффузионной кристаллизации лишь постольку, поскольку они изменяют состав не успевшей закристаллизоваться жидкой фазы, понижая для нее температурное положение T_0 .

Таким образом, в сплавах, помимо диффузионной кристаллизации, принципиально возможно протекание процесса бездиффузионной кристаллизации, весьма напоминающей процесс кристаллизации чистых металлов. Как и в чистых металлах, бездиффузионная кристаллизация сплавов становится возможной только тогда, когда свободная энергия твердой фазы оказывается меньше свободной энергии жидкой фазы того же состава, как было показано выше. Это наблюдается при температуре ниже T_0 . Некоторой особенностью бездиффузионной кристаллизации в сплавах является то, что одновременно с ее протеканием при температурах ниже T_0 , но выше линии солидуса возможно наложение отмеченных выше вторичных диффузионных процессов перераспределения состава между фазами.

Физическую картину диффузионной и бездиффузионной кристаллизации сплавов можно представить следующим образом. При диффузионной кристаллизации, происходящей при температурах ниже линии ликвидуса, рост кристаллов совершается путем избирательного присоединения определенных атомов (или их комплексов определенного состава), переходящих из жидкой фазы в твердую. Поскольку при этих температурах свободная энергия жидкой фазы оказывается ниже свободной энергии твердой фазы того же состава, то образование и рост последней может происходить только при условии, если ее состав будет приближаться к равновесному составу этой фазы при данной температуре, т. е. будет находиться значительно левее линии T_0 . В результате этого и прилегающие участки жидкой фазы будут изменять свой состав, стремясь к значениям, определяемым положением линии ликвидуса. Поэтому перед фронтом растущего кристалла появляется зона с повышенным содержанием

растворенного элемента, входящего в меньшем количестве в состав твердой фазы [2].

При бездиффузионной кристаллизации, которая возможна при температурах ниже T_0 , рост кристаллов происходит в результате присоединения любых атомов, находящихся перед фронтом растущих кристаллов, т. к. в этом случае свободная энергия жидкой фазы оказывается уже выше свободной энергии твердой фазы того же состава (см. рис. 14). В итоге состав возникающих кристаллов соответствует составу окружающей жидкой фазы, и потому перед фронтом растущего кристалла будет отсутствовать зона с измененным составом.

Конечно, если наряду с бездиффузионной кристаллизацией будут развиваться с достаточно большой скоростью вторичные процессы диффузионного перераспределения состава между фазами, то будет изменяться как состав окружающей жидкой фазы, так и состав ранее возникших кристаллов твердого раствора. В этом случае бездиффузионный рост кристаллов твердого раствора будет затруднен и, начиная с некоторого момента, может полностью прекратиться, т. к. для оставшейся жидкой фазы температура T_0 будет ниже температуры кристаллизации. Дальнейшая кристаллизация сплава будет развиваться уже только обычным диффузионным путем, при котором состав твердой и жидкой фазы на границе раздела определяется положением линий ликвидуса и солидуса на диаграмме состояния.

Для развития бездиффузионной кристаллизации не требуется протекания процессов диффузии в жидкой фазе и процессов перераспределения состава между фазами. Поэтому скорость бездиффузионной кристаллизации должна быть, как правило, значительно выше скорости диффузионной кристаллизации. Соотношение кинетических кривых диффузионной и бездиффузионной кристаллизации может быть схематически представлено на рис. 15.

В зависимости от состава сплава, температуры его переохлаждения и ряда других факторов, относительное положение и величина максимумов скорости протекания обоих процессов могут меняться в широких пределах, хотя принципиальный характер кривых должен остаться прежним.

Учитывая большую подвижность атомов в жидких металлических сплавах, обычно предполагают, что в реальных условиях бездиффузионная кристаллизация не развивается, поскольку жидкий раствор кристаллизуется и его не удастся переохладить до температур возможного

начала бездиффузионного процесса. Косвенно о возможности влияния бездиффузионной кристаллизации на процесс затвердевания можно судить по резкому увеличению числа зародышей и скорости кристаллизации, которое наблюдается при переохлаждении ниже T_0 , и по характеру изменения степени развития внутрикристаллической ликвации при увеличении скорости охлаждения.

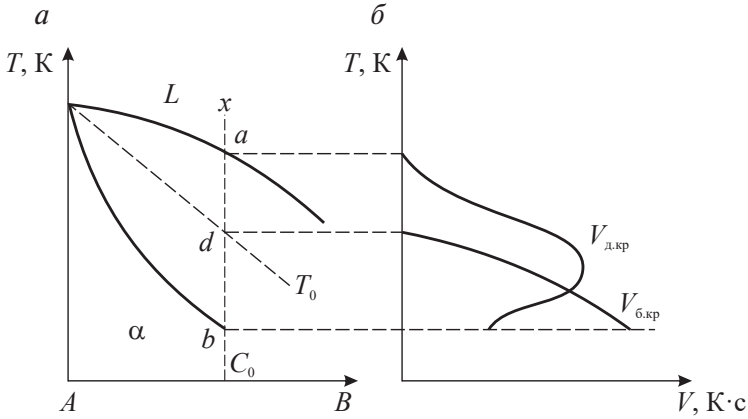


Рис. 15. Температурные интервалы (а) и скорости (б) диффузионной и бездиффузионной кристаллизации сплава C_0

Если в процессе кристаллизации сразу обеспечить переохлаждение жидкой фазы ниже линии солидуса, то процесс затвердевания пойдет только бездиффузионным путем и внутрикристаллическая ликвация будет полностью отсутствовать.

Диффузионная кристаллизация ниже линии солидуса невозможна, поскольку концентрация компонента B в жидкой и твердой фазах при этих температурах по диаграмме состояния должна быть выше, чем в исходном сплаве, а это противоречит закону сохранения вещества.

Таким образом, бездиффузионная кристаллизация может реализоваться только в тех случаях, когда диффузионные процессы в сплаве и особенно в жидкой фазе оказываются подавленными, что может иметь место только при применении достаточно высоких скоростей охлаждения и при использовании таких сплавов, в которых диффузионные процессы развиваются с относительно небольшими скоростями [1, 2].

1.8. Особенности кристаллизации эвтектических сплавов

Рассмотрим особенности изотермической кристаллизации жидкого раствора при различных температурах в сплавах, равновесная диаграмма состояния которых изображена на рис. 16.

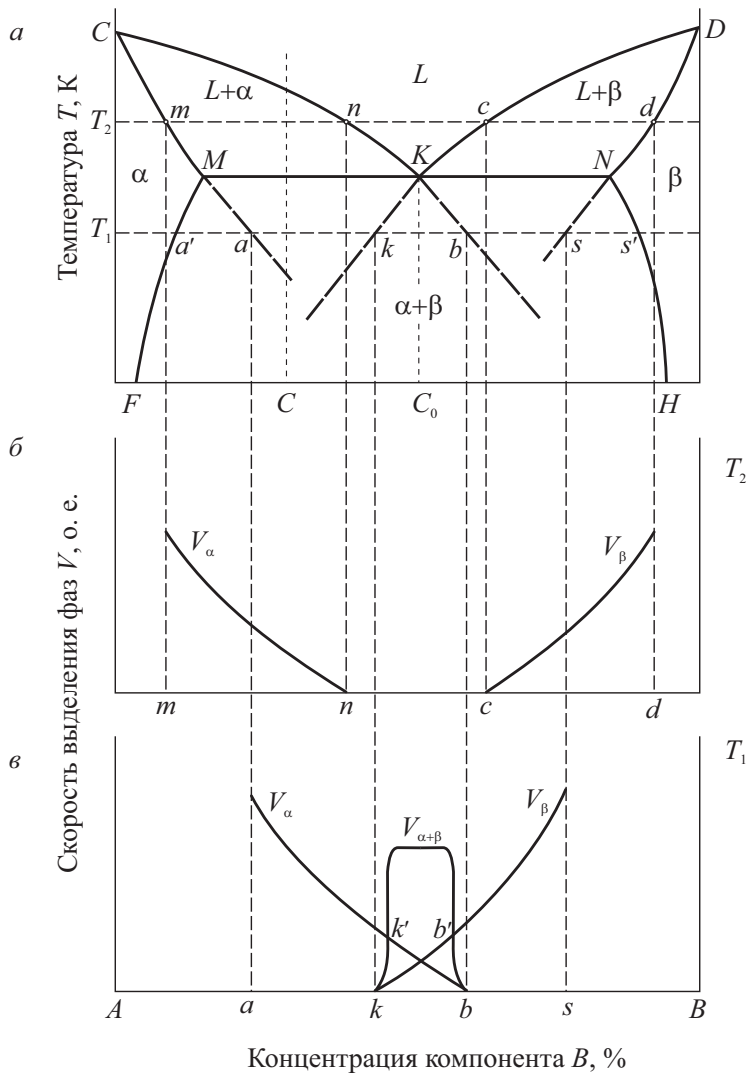


Рис. 16. Диаграмма состояния с эвтектическим превращением (а), кинетика диффузионного образования α - и β -фаз в изотермических условиях (б, в)

На рис. 16, *а* представлена равновесная диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердых растворах и наличием эвтектического превращения. Линии *СМ* и *DN* являются линиями солидуса, а линия *МКN* является линией эвтектического превращения.

Разберем процесс кристаллизации для сплавов, в которых затвердевают α - или β -твердый растворы в зависимости от концентрации при температуре T_2 выше температуры эвтектического превращения (рис. 16, *а*). При температуре T_2 кристаллизация α -твердого раствора происходит в интервале концентраций *m–n*, а процесс кристаллизации β -твердого раствора происходит в интервале концентраций *c–d*. На рис. 16, *б* показано изменение скорости кристаллизации α - и β -твердых растворов в зависимости от концентрации. Такое влияние концентрации на скорость кристаллизации α - и β -фаз обусловлено влиянием градиента концентрации, величина которого растет при перемещении от точки *n* до *m* для V_α и при перемещении от точки *c* до точки *d* для V_β .

Рассмотрим затвердевание жидкой фазы при температуре ниже линии эвтектического превращения (T_1).

Поскольку фактические фазовые превращения в реальных сплавах всегда идут при некотором, иногда значительном, переохлаждении жидкой фазы относительно равновесных линий ликвидуса, постольку кристаллизация жидкой фазы при температуре ниже линии эвтектического превращения (T_1) имеет следующие особенности:

- чтобы определить составы жидкой и твердой фаз, необходимо продолжить линии ликвидуса и солидуса ниже линии эвтектического превращения;
- образующаяся в этих условиях твердая фаза является неустойчивой, т. к. для данной температуры ее состав отличается от равновесного. Поэтому одновременно с появлением твердой фазы из жидкого раствора и во время последующей выдержки происходит изменение ее состава в сторону равновесия;
- при температурах ниже линии эвтектического превращения, кристаллизация заканчивается полным исчезновением жидкой фазы.

Возьмем жидкую фазу сплава состава *С*, находящуюся при температурах ниже равновесных линий ликвидуса. В этом случае состав жидкой фазы и состав выделяющихся из нее α - и β -твердых растворов находятся на продолженных линиях ликвидуса или солидуса. Изучим фазовые превращения в сплаве состава *С* при температуре T_1 ниже

температуры эвтектической линии MKN равновесной диаграммы состояния. Предположим, что в начальный момент времени имеем жидкую фазу L состава C , тогда из жидкой фазы выделяются кристаллы α -твердого раствора состава точки a , а сама жидкая фаза при этом примет состав точки b . Образующийся в этом случае α -твердый раствор не является равновесным, т. е. оказывается пересыщенным, поскольку его состав определяется положением продолженной линии солидуса CM . Поэтому в α -фазе идут процессы, приближающие ее состав к равновесному значению, которое определяется точкой a' , лежащей на линии сольвуса MF .

Рассмотрим процессы кристаллизации сплава эвтектического состава C_0 при температуре T_1 . Напомним, что кристаллизация твердой фазы начинается, если жидкий раствор будет пересыщенным по отношению к ней. Поэтому в сплавах образование α -твердого раствора становится принципиально возможным при переохлаждении сплава ниже линии ликвидуса CK или ее продолжения, образование β -твердого раствора — ниже линии DK или ее продолжения. Если фигуративная точка сплава окажется между продолженными линиями ликвидуса CK и DK диаграммы состояния, то жидкая фаза L пересыщена по отношению к α - и β -твердым растворам одновременно, поэтому становится возможным как самостоятельное, так и совместное выделение этих фаз (эвтектическое превращение).

При температуре T_1 жидкая фаза L в сплаве C_0 будет иметь состав, определяемый точками k и b , которые находятся на продолженных линиях ликвидуса CK и DK , следовательно, в этой жидкой фазе возможна одновременная кристаллизация α - и β -твердых растворов.

Процесс кристаллизации в эвтектическом сплаве C_0 может происходить в виде раздельной кристаллизации, при которой кристаллы α - и β -фаз образуются отдельно друг от друга, а также в виде эвтектической кристаллизации, при которой кристаллизующиеся α - и β -твердые растворы образуют эвтектическую смесь, состоящую из чередующихся кристаллов α - и β -фаз. Эвтектическая кристаллизация в нашем случае может происходить в интервале концентраций от точки k до точки b (см. рис. 16, в). При этом влияние концентрации на изменение скорости роста $V_{\alpha+\beta}$ эвтектических колоний будет иной по сравнению со скоростью раздельной кристаллизации α - и β -фаз (V_α и V_β). В определенном интервале концентраций $k'-b'$ скорость роста эвтектики $V_{\alpha+\beta}$ больше скорости роста отдельных α - и β -твердых растворов (V_α и V_β).

Большая скорость роста эвтектических колоний по сравнению со скоростью роста α - и β -фаз обусловлена несколькими причинами:

- раздельным ростом α -фазы в сплавах эвтектического состава C_0 , осуществляющимся под действием градиента концентрации C_0b , и раздельным ростом β -фазы, осуществляющимся под действием градиента концентрации C_0k (в то время как рост эвтектической колонии происходит под действием суммарного градиента концентрации). В связи с этим ясно, что скорость роста эвтектических колоний в интервале концентраций $k-b$ является постоянной в связи с постоянством суммы градиентов концентраций α - и β -фаз;
- сокращением путей диффузии. Рассмотрим диффузионное перемещение границы раздела при образовании и росте эвтектических колоний (рис. 17, *a*). На границе раздела жидкой фазы L с α -твердым раствором концентрация компонента B в жидкой фазе отвечает точке b , т. е. находится выше концентрации компонента B в основном объеме жидкой фазы C_0 . Возникает процесс диффузии, стремящийся отвести атомы компонента B от границы раздела в глубь объема жидкой фазы. Согласно правилу о диффузионном перемещении границы раздела фаз граница раздела перемещается в сторону фазы с большей концентрацией этого компонента. В нашем случае такой фазой является жидкая фаза, т. е. граница раздела α -фаза: жидкая фаза L перемещается в сторону жидкой фазы, что указывает на то, что частица α -фазы растет. На границе раздела жидкая фаза — β концентрация компонента B в жидкой фазе, контактирующей с частицей β , соответствует точке k меньше, чем концентрация компонента B в основном объеме жидкой фазы. В этом случае атомы компонента B подводятся из всего объема жидкой фазы к границе раздела. Таким образом диффузионные процессы стремятся повысить концентрацию компонента B на границе раздела жидкая фаза — β . Если диффузионные процессы стремятся повысить концентрацию какого-либо компонента на границе раздела, то граница раздела перемещается в сторону фазы с меньшей концентрацией этого компонента. Меньшую концентрацию компонента B имеет жидкая фаза. В данном случае граница раздела перемещается в сторону жидкой фазы, т. е. β -частица растет. Как показывает данная схема, рост как α -, так и β -фаз сопровождается перемещением атомов компонента B на относительно большие расстояния, связанные

с процессами подвода или отвода атомов компонента B к границе раздела. Такая схема перемещения границы раздела фаз отвечает раздельной кристаллизации. При образовании и росте эвтектических колоний, диффузия компонента B происходит в узком слое жидкой фазы, прилегающем к α - и β -фазам, которые входят в состав эвтектики. Подобный диффузионный процесс значительно сокращает пути диффузии, которые в данном случае равны Δ — межпластинчатому расстоянию α - и β -фаз (рис. 17, б);

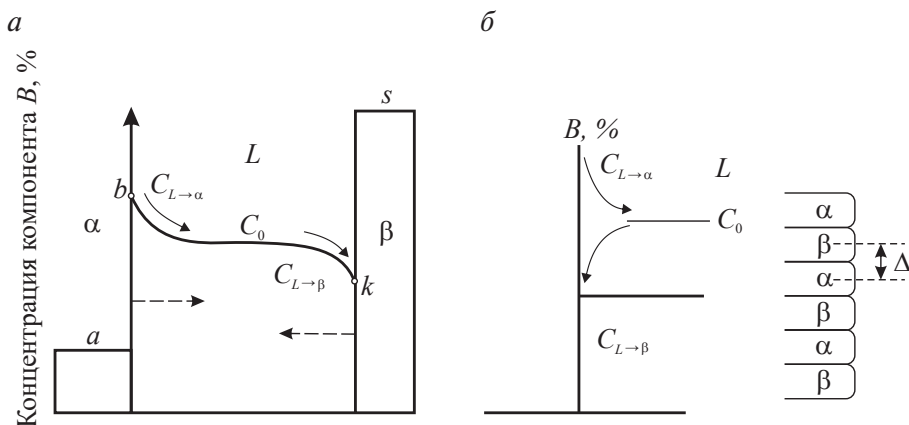


Рис. 17. Возможность одновременного роста α - и β -фаз из жидкого раствора в сплаве эвектического состава (а); диффузионное перемещение границы раздела фаз при росте эвтектической колонии (б)

- облегчением образования флуктуаций составов. Действительно, при росте частиц α -фазы увеличивается концентрация компонента B в жидкой фазе на границе раздела жидкая фаза — α , а при росте частицы β -фазы уменьшается концентрация компонента B в приграничных слоях жидкой фазы, контактирующих с β -частицей, т.е. облегчается процесс образования частиц α -фазы рядом с β -фазой, а β -фазы рядом с α -фазой.

Таким образом, в процессе роста, по объему жидкой фазы L развиваются три диффузионных потока (рис. 18): между глубинными участками жидкой фазы L и кристаллами α -твердого раствора (со скоростью V_α), между жидкой фазой L и кристаллами β -твердого раствора (со скоростью V_β) и между кристаллами α - и β -фаз ($V_{\alpha+\beta}$). Наиболее интенсивным будет тот процесс, который развивается с наибольшей скоростью.

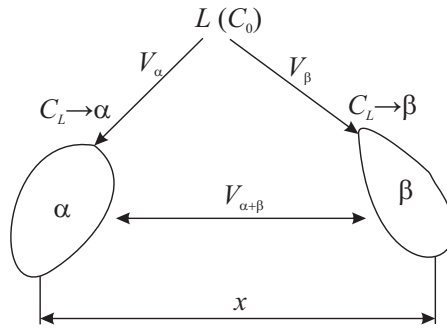


Рис. 18. Диффузионные потоки, развивающиеся по объему жидкой фазы после образования кристаллов двух твердых фаз — α и β

На рис. 19 показано изменение скорости роста α - и β -фаз отдельно (V_α и V_β) и эвтектики $V_{\alpha+\beta}$ при увеличении степени переохлаждения.

При сравнении кривой средней скорости образования эвтектических колоний с кривыми средней скорости самостоятельного роста отдельных фаз для эвтектического сплава, видно (рис. 20), что при малых степенях переохлаждения, кривые скорости роста отдельных фаз (V_α и V_β) располагаются несколько выше, а при больших степенях переохлаждения — ниже кривой, которая характеризует скорость образования эвтектики $V_{(\alpha+\beta)}$. Кроме того, процесс образования эвтектики является, как правило, диффузионным; поэтому на всех кривых зависимости скорости кристаллизации от температуры имеется максимум. Этот максимум обусловлен замедлением процесса диффузии при больших степенях переохлаждения.

Влияние степени переохлаждения на скорость роста эвтектики обусловлено изменением трех условий, ответственных за большую скорость роста эвтектических колоний: 1) при понижении температуры увеличивается суммарный градиент концентрации; 2) при понижении температуры увеличивается дисперсность эвтектических колоний, что сопровождается уменьшением межпластинчатого расстояния, т. е. сокращаются пути диффузии; 3) при большем переохлаждении облегчается процесс зародышеобразования α - и β -фаз. Таким образом, в результате рассмотрения этой зависимости (скорости кристаллизации от температуры) следует, что при малых степенях переохлаждения скорость роста эвтектики меньше, чем скорость роста α - и β -фаз отдельно (рис. 20). Данное положение можно увидеть на рис. 19, показывающем влияние степени переохлаждения на величину скорости роста эвтектики и α - и β -фаз отдельно.

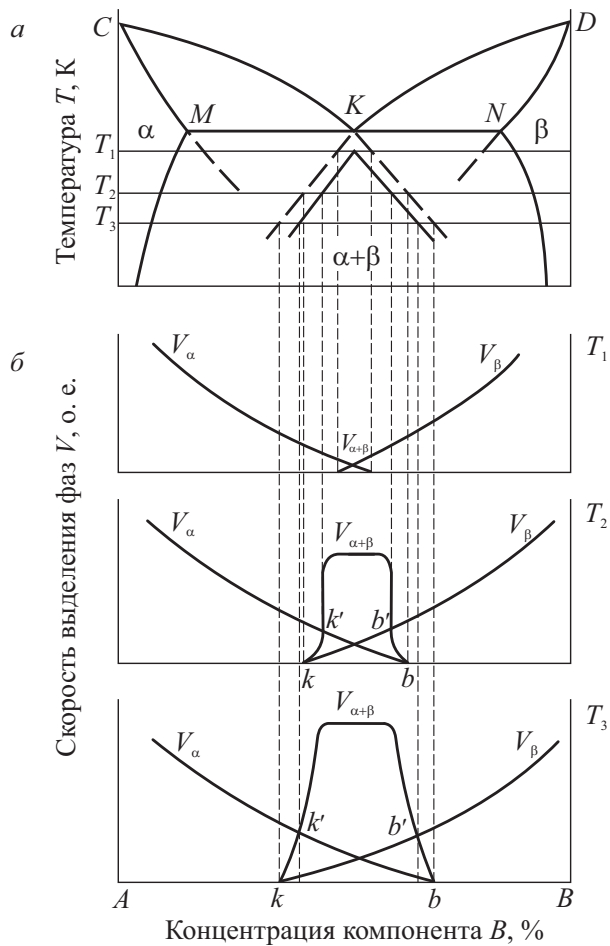


Рис. 19. Диаграмма состояния (а) и соотношение скоростей роста α - и β -фаз и эвтектических колоний при $T_{эвт} > T_0 > T_1 > T_2 > T_3$ (б)

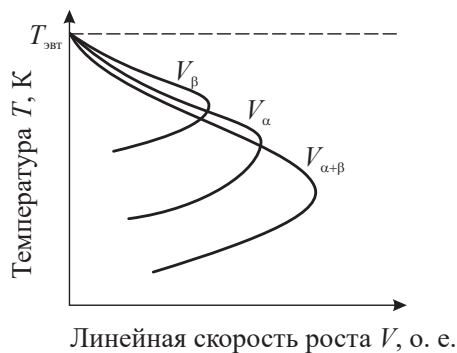


Рис. 20. Влияние температуры на линейную скорость роста различных фаз и эвтектических колоний

При рассмотрении особенностей образования эвтектических колоний в сплавах при переохлаждении жидкой фазы ниже диаграммных линий ликвидуса может создаться впечатление, что образование эвтектики происходит в температурно-концентрационном интервале, образованном продолжением ликвидуса CK и DK (см. рис. 19). Однако интервал концентраций, в которых возможно образование эвтектики, определяется в соответствии с положением точек k и b , в котором скорость роста эвтектики будет больше скорости роста отдельно α - и β -фаз. На рис. 21 заштрихована область, которая отвечает большей скорости роста эвтектики по сравнению со скоростью роста α и β отдельно. В связи с этим оказывается, что при небольших переохлаждениях даже в эвтектическом сплаве не образуется эвтектики, а образуются отдельные зерна α и β , из которых состоит конгломерат крупных зерен α - и β -фаз.

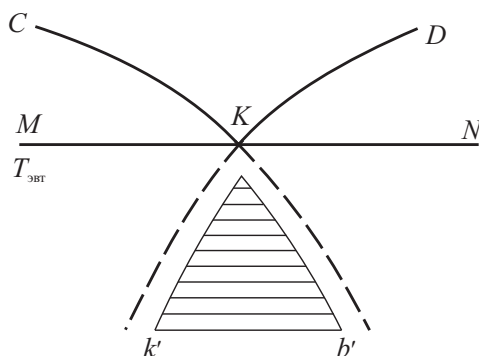


Рис. 21. Температурно-концентрационный интервал образования эвтектических колоний

Выясним влияние скорости охлаждения на структуру эвтектического сплава (2,6 % Sb + 97,4 % Zn) системы цинк — сурьма (рис. 22).

При очень малой степени переохлаждения (малой скорости охлаждения), в жидкой фазе зарождаются кристаллические зародыши одновременно, но раздельно. Для этого слиток в фарфоровом тигле охладили в муфеле. Жидкая фаза L окажется неоднородной, зародыши твердых фаз — кристаллы чистого компонента цинка и химического соединения Zn_3Sb_2 — образуются в микрообъемах, в которых она будет пересыщена по отношению к той или другой фазе. Зародыши растут независимо до сравнительно больших размеров. Получается структура грубого конгломерата, состоящего из кристаллов цинка и химиче-

ского соединения Zn_3Sb_2 . Следовательно, в данном случае скорость роста отдельных фаз будет больше скорости роста эвтектических колоний (см. рис. 20), и поэтому смесь кристаллов ($\text{Zn} + \text{Zn}_3\text{Sb}_2$) не образуется. Однако при малых скоростях охлаждения, структура состоит из сравнительно крупных кристаллов обеих фаз и эвтектических колоний. Согласно теории А. А. Бочвара, эти колонии возникают при столкновении (контакте) двух кристаллов разноименных фаз. Оставшаяся жидкость в момент контакта кристаллизуется в эвтектические колонии, т. к. линейная скорость роста эвтектических колоний будет больше линейной скорости самостоятельно растущих фаз (см. рис. 20).

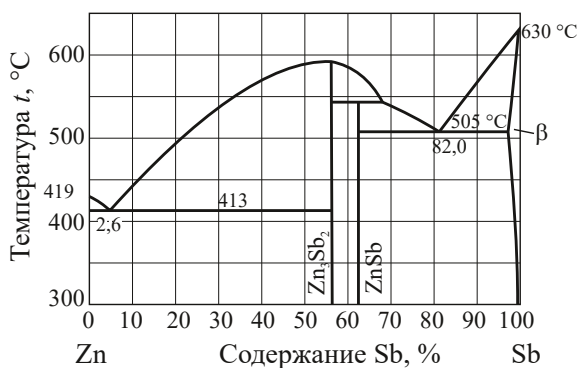


Рис. 22. Диаграмма состояния сплавов системы цинк — сурьма [4]

Кристаллизация происходит при непрерывном охлаждении, т. е. при понижении температуры, поэтому, скорее всего, эвтектические колонии образовались при более низкой температуре (большей степени переохлаждения), чем отдельные кристаллы. Структура эвтектического сплава будет состоять из крупных кристаллов цинка и химического соединения Zn_3Sb_2 и эвтектических колоний в виде смеси кристаллов ($\text{Zn} + \text{Zn}_3\text{Sb}_2$) (рис. 23, а).

С увеличением степени переохлаждения (для этого сплава после расплавления охлаждение осуществлялось в толстостенной металлической изложнице) увеличивается возможность возникновения одной из фаз (Zn) вблизи зародышей другой фазы (Zn_3Sb_2), поскольку участки жидкой фазы, прилегающие к этой другой фазе (Zn_3Sb_2), становятся пересыщенными по отношению к цинку. Количество зародышей разных фаз, возникающих вблизи друг друга, с увеличением степени переохлаждения резко возрастает.

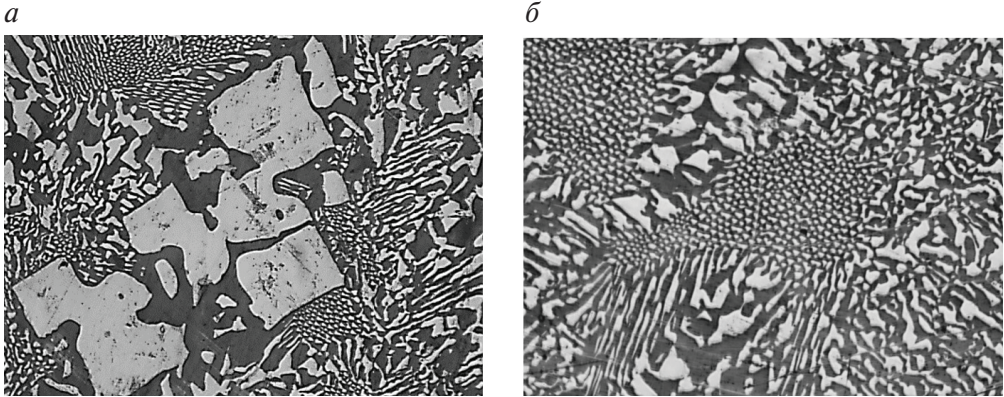


Рис. 23. Структура слитков сплава системы цинк — сурьма, затвердевших при различных скоростях охлаждения:

a — медленное охлаждение; *б* — быстрое охлаждение

Скорость роста эвтектических колоний будет значительно больше скорости образования отдельных фаз (см. рис. 20), поэтому в структуре эвтектического сплава, охлажденного быстрее, не будут присутствовать отдельные крупные кристаллы и она будет состоять только из эвтектических колоний ($\text{Zn} + \text{Zn}_3\text{Sb}_2$) (см. рис. 23, *б*). Чем больше степень переохлаждения, тем больше возникает разноименных зародышевых центров, образующихся вблизи друг друга, тем мельче, дисперснее получается эвтектика. Подобную картину можно наблюдать, если рассмотреть кристаллизацию при различных скоростях охлаждения в системе кадмий — висмут (рис. 24).

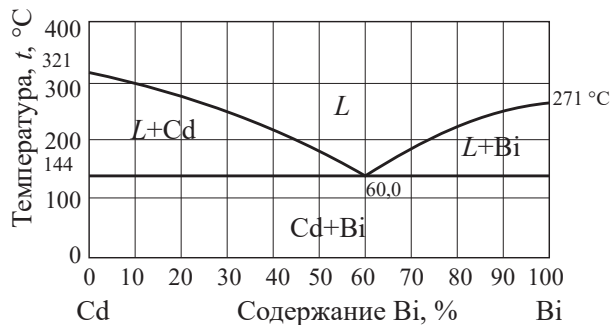


Рис. 24. Диаграмма состояния сплавов системы кадмий — висмут [4]

Структуры эвтектического сплава системы кадмий — висмут, кристаллизация которых осуществлялась в одном случае в фарфоровом

тигле в муфеле, в другом — в толстостенной медной изложнице, показаны на рис. 25. Видно, что при охлаждении в муфеле наблюдается преимущественно раздельное затвердевание кристаллов кадмия и висмута, поэтому в структуре присутствует конгломерат крупных кристаллов кадмия и висмута (рис. 25, *а*). При кристаллизации в медной изложнице в основном наблюдается совместная кристаллизация кадмия и висмута, т. е. образование эвтектических колоний (рис. 25, *б*).

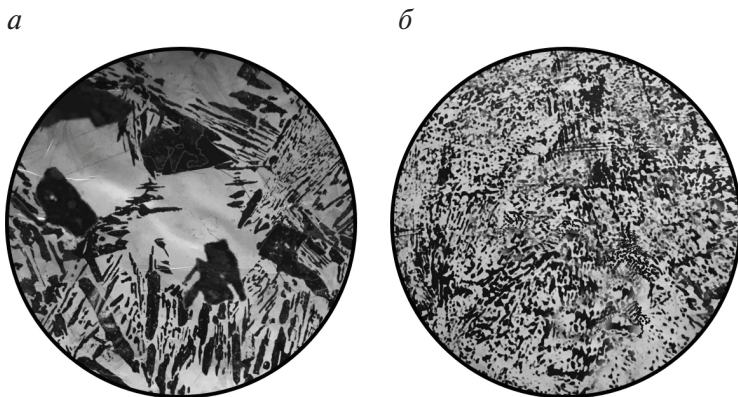


Рис. 25. Структура слитков сплава системы кадмий — висмут, закристаллизовавшихся в фарфоровом тигле в муфеле (*а*), в толстостенной медной изложнице (*б*)

Кроме того, не нужно забывать, что линейная скорость роста этих кристаллов с увеличением степени переохлаждения также возрастает. Однако темп возрастания числа зародышевых центров будет больше темпа возрастания линейной скорости роста, поэтому, с увеличением степени переохлаждения, дисперсность эвтектики увеличивается (она становится мельче).

1.9. Особенности кристаллизации доэвтектических и заэвтектических сплавов

Эвтектическая кристаллизация в до- и заэвтектических сплавах имеет свои особенности. К таким особенностям относится участие избыточных фаз в процессе кристаллизации. Количество избыточной фазы зависит от степени переохлаждения и состава сплава. Уве-

личение степени переохлаждения уменьшает количество избыточной фазы (в нашем случае α - и β -твердых растворов). При некоторой степени переохлаждения может наблюдаться полное подавление образования избыточных фаз в сплаве и получение в сплаве 100 % эвтектических составляющих.

Рассмотрим процесс на примере доэвтектического сплава C (рис. 26). При переохлаждении жидкой фазы L до температуры T_1 , она становится пересыщенной по отношению к α -твердому раствору, поэтому во время выдержки в ней возникают и растут кристаллы α -фазы. Появление кристаллов β -фазы за счет флуктуации состава зависит от диффузионного перемещения границы раздела фаз. Как видно из рис. 26, процессы объемной диффузии в жидкой фазе стремятся понизить концентрацию компонента B на границе раздела фаз, которая по правилам диффузионного перемещения должна передвинуться в сторону фазы с большей пограничной концентрацией, т. е. в сторону β -твердого раствора, в результате чего β -фаза растворяется.

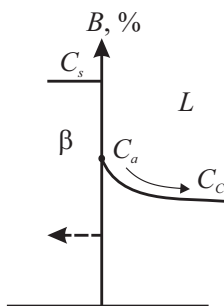


Рис. 26. Процесс растворения зародыша кристалла β -фазы сплава C в жидкой фазе L при температуре T_1

Изучим кристаллизацию α -твердого раствора в сплаве C при температуре T_1 (см. рис. 16). Для образования кристаллов α -фазы требуются флуктуации состава и энергии, а после образования устойчивых зародышей их рост подчиняется закономерностям диффузионного перемещения границы раздела фаз. В процессе роста α -фазы, исходный жидкий раствор L непрерывно обогащается компонентом B и в тот момент, когда состав оказывается за продолженной линией ликвидуса DK , жидкая фаза становится пересыщенной по отношению и к β -кристаллам. Оставшаяся часть жидкой фазы L может кристаллизоваться с одновременным образованием двух твердых фаз, т. е. эвтектики ($\alpha + \beta$). Таким

образом, чем ниже температура кристаллизации, тем меньше успевает выделиться при быстром охлаждении количества избыточных кристаллов α -фазы и раньше начинается кристаллизация эвтектики ($\alpha+\beta$).

Так же как и при кристаллизации эвтектического сплава C_0 , возникающие при температуре T_1 кристаллы α -твердого раствора оказываются пересыщенными компонентом B , и в них при температуре ниже $T_{\text{эвт}}$ возможны образование и рост зародышей β -фазы (рис. 27). Кинетика изотермической кристаллизации таких сплавов при различных температурах схематически изображена на рис. 28.

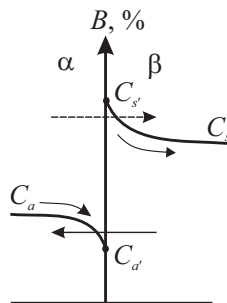


Рис. 27. Возможность роста кристаллов α -фазы из пересыщенной β -фазы

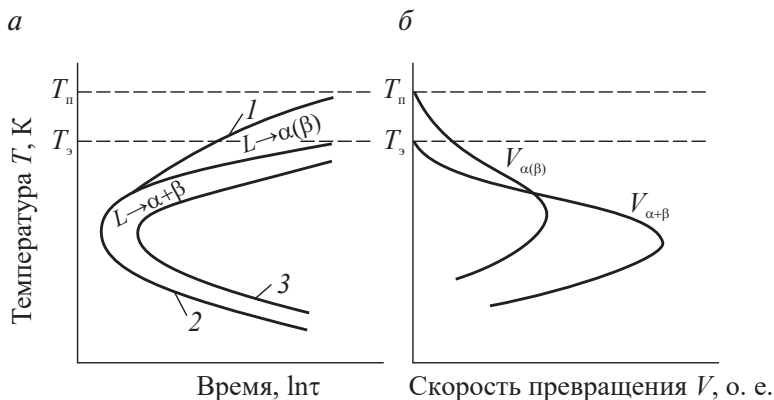


Рис. 28. Сводная диаграмма кинетики изотермической кристаллизации доэвтектического сплава при различных температурах (а):

1 — начало образования $\alpha(\beta)$ -фазы; 2 — начало образования эвтектики; 3 — конец превращения

и характер изменения средней объемной скорости образования эвтектики и α -фазы при различных температурах (б)

Средний состав образующейся эвтектики в доэвтектических и заэвтектических сплавах при различных температурах превращения не остается постоянным, а может изменяться в некоторых пределах. Понижение температуры кристаллизации уменьшает количество избыточной фазы, приводя в доэвтектических сплавах к обогащению эвтектики компонентом А. В заэвтектических сплавах наблюдается обратная зависимость.

Изменение состава эвтектики с понижением температуры превращения наблюдается до тех пор, пока не будет полностью подавлен процесс образования избыточной фазы α - или β -твердого растворов, после чего средний состав эвтектических колоний уже не изменяется и соответствует исходному составу сплава. Такую эвтектику, имеющую средний состав, отличный от состава эвтектики, определяемого положением эвтектической точки на диаграмме состояния, называют квазиэвтектикой, или псевдоэвтектикой.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается особенность термодинамического равновесия фаз в сплавах с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии?
2. Каковы условия равновесия трех фаз в бинарных системах при эвтектических или перитектических превращениях?
3. Что понимается под диффузионным и бездиффузионным механизмами кристаллизации?
4. Какова зависимость растворимости от радиуса кривизны поверхности раздела фаз?
5. Какова роль принципа ориентационного и размерного соответствия Конобеевского — Данкова в фазовых превращениях в твердом состоянии?
6. Какое значение имеет правило ступеней Оствальда и закон о конкурирующих возможностях превращения?
7. Какое значение на перемещающейся границе раздела фаз имеет скорость развития объемной и межфазовой диффузии?
8. В какую сторону перемещается граница раздела фаз, если диффузионные процессы стремятся понизить концентрацию какого-либо компонента на границе?

9. В какую сторону перемещается граница раздела фаз, если диффузионные процессы внутри фаз стремятся повысить концентрацию какого-либо компонента на границе?
10. Как будет перемещаться граница между фазами, если к границе раздела атомы одного из компонентов с одной стороны подводятся, а с другой — отводятся?
11. Какое значение линии T_0 на диаграмме состояний?
12. В чем особенность кристаллизации эвтектических сплавов?
13. Каково влияние степени переохлаждения на скорость роста эвтектики?
14. Какие особенности строения эвтектики получаются с учетом кинетики кристаллизации двойных сплавов?
15. Каковы условия получения структуры грубого конгломерата в эвтектическом сплаве?
16. Каковы особенности кинетики кристаллизации в системе с непрерывным рядом твердых растворов?
17. В чем особенность кинетики изотермической кристаллизации при различных температурах доэвтектических и заэвтектических сплавов?
18. Какую эвтектику называют квазиэвтектикой, или псевдоэвтектикой?

2. ЛИКВАЦИЯ В СПЛАВАХ

Диаграммы состояния позволяют судить о структуре сплавов для условий равновесного охлаждения, т. е. при бесконечно медленном понижении температуры. Если охлаждение ведется с реальной, конечной скоростью, то фактические фазовые превращения могут отличаться от тех, что описаны с помощью диаграммы. В результате затвердевания формируется структура, которая не является равновесной, а следовательно, стабильной. Это значит, что в сплавах с такой структурой с течением времени будут идти самопроизвольные процессы, переводящие материал в более равновесное состояние. Данный процесс сопровождается внутренним изменением структуры и, следовательно, свойств. Типичным примером неравновесных процессов, встречающихся при кристаллизации, является ликвация. Ликвация — это химическая неоднородность, возникающая в сплаве в процессе кристаллизации сплава. Она может наблюдаться в пределах одних зерен (дендритов) или в объеме всего слитка либо его части.

При изготовлении слитков и фасонных отливок из различных сплавов стремятся получить их однородными по химическому составу как в макро-, так и в микрообъемах. Однако при промышленном производстве не удастся закристаллизовать литые изделия однородными по составу. Они, как правило, содержат в разных участках различную концентрацию компонентов, т. е. оказываются пораженными ликвацией. Ликвация любого вида является нежелательным процессом, т. к. ухудшает многие свойства (механические, коррозионную стойкость и др.) сплава как в состоянии полуфабриката, так и в готовом изделии.

Ликвация, проявляющаяся в объеме отдельных зерен (кристаллитов, дендритов), называется внутрикристаллической, или дендритной ликвацией. Если химическая неоднородность наблюдается в объеме всего слитка или отливки, то такая ликвация называется зональной ликвацией.

2.1. Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация

Внутрикристаллическая ликвация наблюдается в системах, образующих твердые фазы переменного химического состава (твердые растворы, химические соединения переменного состава). Известно, что такие фазы являются наиболее распространенными во многих применяемых на практике сплавах. Предпосылкой к развитию такой ликвации является различие в химическом составе между исходной жидкой фазой и возникающими кристаллами, т. е. необходимость диффузионного перераспределения компонентов.

Изучим явление дендритной ликвации на примере сплавов со структурой неограниченного твердого раствора.

Рассмотрим кристаллизацию по идеальной схеме, т. е. когда все процессы совершаются согласно равновесной диаграмме.

Образование α -твердого раствора в сплаве X (рис. 29) начнется при температуре T_1 , когда из жидкой фазы исходного состава (точка b) выделяются первые кристаллы твердого раствора состава точки a . При температуре T_2 жидкая фаза, принявшая состав, соответствующий точке d , выделит из себя новую порцию α -твердого раствора состава точки c , а ранее образовавшийся твердый раствор становится по составу таким же. При температуре T_3 из жидкой фазы состава точки f образуется α -твердый раствор состава точки e , однако и весь ранее выделившийся твердый раствор тоже принимает концентрацию, соответствующую точке e .



Рис. 29. Схема равновесной кристаллизации твердого раствора в сплаве X (медленное охлаждение) [4]

Таким образом, в процессе кристаллизации сплава жидкая фаза непрерывно изменяет свой химический состав согласно ходу линии ликвидуса, а α -твердый раствор — линии солидуса. Нетрудно заметить, что обе фазы все время обогащаются компонентом B , увеличение содержания которого снижает температуру кристаллизации сплава. При любой промежуточной температуре можно по правилу рычага определить весовые количества находящихся в равновесии друг с другом жидкой и кристаллической фаз. Наконец, при температуре T_4 закончится кристаллизация сплава, когда вся кристаллическая фаза станет α -твердым раствором с исходной концентрацией компонентов (точка g); последняя порция жидкой фазы при этом оказывается по составу соответствующей точке h . Такой ход кристаллизации будет иметь место только при бесконечно малой скорости охлаждения, т. е. в равновесных условиях.

Отметим и другие особенности кристаллизации твердых растворов, которые необходимо учитывать при кристаллизации сплавов в реальных условиях, обычно далеких от равновесных.

- Известно, что при кристаллизации однокомпонентной системы (чистый металл) уровень свободной энергии твердой фазы обязательно должен быть ниже по сравнению с уровнем свободной энергии жидкой фазы. При кристаллизации сплавов образующаяся кристаллическая фаза (твердый раствор) может иметь уровень свободной энергии даже больший, чем жидкая фаза. Необходимо только, чтобы средний уровень свободной энергии двухфазной системы в целом при этом уменьшался, а это возможно в том случае, если из расплава будут образовываться кристаллы твердого раствора химического состава, отличающегося от состава жидкой фазы. Следовательно, в жидкой фазе все время должна иметь место разделительная диффузия атомов обоих компонентов, в результате которой возникают флуктуации по химическому составу, необходимые для образования зародышевых центров твердого раствора и избирательного роста кристаллов.
- Как было отмечено ранее, образование твердого раствора, кристаллизующегося в интервале температур, обязательно сопровождается изменением химического состава как жидкой, так и твердой фазы. Это обеспечивается протеканием внутрифазовой (объемной) и межфазовой диффузии атомов обоих компонентов. Роль диффузионных процессов при кристаллизации твердых

растворов исключительно велика. Вместе с тем известно, что скорость диффузии в кристаллической среде намного меньше, чем в жидкой. Поэтому диффузионные процессы в твердом растворе, как правило, отстают от кристаллизации и не успевают обеспечить твердой фазе равновесного состояния.

- Нарастающий по количеству твердый раствор не может принять равновесную концентрацию по всему своему объему без дополнительного взаимодействия с окружающей жидкой фазой. Например, при T_2 (см. рис. 29) α -твердый раствор, если не будет взаимодействовать с жидкой фазой, не сможет иметь состав, отвечающий точке c , и примет какую-то промежуточную концентрацию между точками a и c .
- Если при кристаллизации чистого металла возникающий зародыш растет, присоединяя к себе все прилегающие к нему атомы из жидкой фазы, то зародыш твердого раствора растет избирательно. Он присоединяет к себе атомы обоих компонентов не в равных и не в постоянных количествах. Можно заметить, что твердый раствор всегда содержит концентрацию компонента, повышающего температуру кристаллизации больше, чем равновесная с ним жидкая фаза. Вследствие этого перед кромкой растущего кристалла в жидкой фазе возникает слой с повышенной концентрацией компонента, понижающего температуру сплава, на рис. 29 компонента B , по сравнению с составом жидкой фазы, находящейся в объеме.

Рассмотрим теперь еще раз фазовые превращения в сплаве X , но уже не в равновесных условиях, когда не все процессы, сопровождающие кристаллизацию, успевают завершиться до конца при любой промежуточной температуре. Такое положение наиболее характерно для сплавов, охлаждаемых ускоренно, что обычно имеет место при их промышленном производстве; в таком случае учитываем, что кристаллизация носит дендритный характер.

При температуре T_1 (рис. 30) в условиях некоторого переохлаждения начнется кристаллизация сплава с выделения α -твердого раствора состава, соответствующего точке a . Так возникают оси первых порядков, т. е. сердцевина дендритов твердого раствора.

Последующее непрерывное охлаждение сплава заменим в нашей схеме поэтапным, скачкообразным снижением температуры с некоторой выдержкой во времени на каждой ступени. При очень медленном

охлаждении происходят те же скачки переохлаждений, что и описанные выше, с той лишь разницей, что масштаб отклонений от состояния равновесия в этом случае будет значительно меньше. При ускоренном охлаждении выдержка во времени на каждом этапе переохлаждения оказывается недостаточной для того, чтобы сплав принял равновесное состояние, свойственное ему при данной температуре.

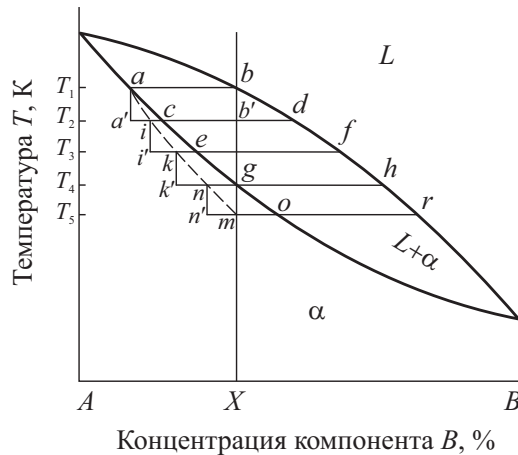


Рис. 30. Схема неравновесной кристаллизации твердого раствора в сплаве X (ускоренное охлаждение)

При последующем охлаждении (T_2) жидкая фаза в объемах, находящихся вдали от кристалла, остается некоторое время соответствующей составу точки b , а в тонком слое, граничащем с кристаллом, практически очень быстро принимает равновесную концентрацию, определяемую точкой d . Из этой жидкой фазы состава точки d выделится новая порция α -твердого раствора состава, соответствующего точке c , который будет наслаиваться на ранее возникшие оси дендрита состава, соответствующего точке a . Таким образом, при температуре T_2 в дендрите имеется два объема твердого раствора, разных по химическому составу, a и c . В равновесных условиях весь твердый раствор должен принять концентрацию, соответствующую точке c . Естественно, что это произойти не может без получения из жидкой фазы недостающего количества компонента B . Выравнивание всего объема α -твердого раствора за счет внутрифазовой диффузии до равновесной концентрации (точка c) с одновременной подпиткой компонентом B из окружающей жидкой фазы (межфазовая диффузия) требует времени для сво-

его свершения. Однако, в условиях ускоренного охлаждения, нужного времени не хватает и диффузия до конца не доходит, поэтому твердый раствор приобретает какую-то промежуточную концентрацию между точками a и c , определяемую, например, точкой i .

В жидкой фазе в таком случае имеет место внутрифазовая диффузия, которая отводит атомы компонента B от границы с кристаллом в более удаленные объемы. Этот диффузионный процесс в жидкости совершается намного легче и быстрее, чем в твердом растворе. В итоге средний состав жидкой фазы незначительно отличается от равновесных концентраций, определяемых линией ликвидуса. Однако при высоких скоростях охлаждения, химический состав расплава также оказывается неоднородным в разных участках застывающего слитка.

Следует обратить внимание на то, что при T_2 часть жидкой фазы не израсходовалась и ее количество в условиях ускоренного охлаждения оказывается большим, чем количество жидкости в равновесных условиях при той же температуре. Действительно, в равновесных условиях количество жидкой фазы пропорционально отношению cb'/cd , а в неравновесных условиях — отношению ib'/id .

На следующем этапе охлаждения (T_3) жидкая фаза состава, соответствующего точке f , выделит некоторое количество твердого раствора состава, соответствующего точке e , лежащей на равновесной линии солидуса. Этот раствор наслаивается на образованный ранее кристаллит, имеющий средний состав, соответствующий точке i . И снова внутрифазовая диффузия в твердом растворе не сможет выровнять состав всей кристаллической фазы до равновесной концентрации (точка e), и он становится промежуточным, определяемым, например, точкой k . При температуре T_4 кристаллизация сплава не закончится, как это должно быть в условиях равновесных превращений. Твердый раствор принимает средний состав, соответствующий точке n . Существенная особенность кристаллизации при этом состоит в том, что в сплаве еще имеется жидкая фаза, количество которой пропорционально отношению ng/nh . Эта «лишняя» жидкость и является как раз той жидкой фазой, которая была необходима в условиях равновесной кристаллизации для взаимодействия с твердым раствором, чтобы обеспечить изменение его состава согласно линии солидуса.

Таким образом, при ускоренном охлаждении сплава, средний состав α -твердого раствора изменяется не по равновесной линии солидуса, а по некоторой отличной от нее кривой, лежащей ниже солидуса

и проходящей в нашем примере через точки $aiknm$. Данная линия $aiknm$ представляет собой неравновесный, или заниженный солидус. В отличие от линии равновесного солидуса, которая является геометрическим местом точек и температур конца кристаллизации всех сплавов системы и состава твердой фазы по всему ее объему, линия неравновесного солидуса определяет только геометрическое место точек температур конца кристаллизации.

Кристаллизация сплава X закончится при температуре T_5 , когда кривая среднего состава твердого раствора совпадает с заданным составом сплава (точка m). Жидкая фаза при этом образует последний слой твердого раствора состава o . Следовательно, быстро охлажденный сплав в твердом состоянии только в среднем имеет химический состав, соответствующий заданному (X). В металле имеются микроучастки сплава с концентрацией компонентов, отличающейся от исходного состава в обе стороны (от a до o).

Поскольку кристаллизация сплава происходит путем образования дендритов и они имели химическую неоднородность, то зерна твердого раствора, возникшие на их основе, также окажутся неоднородными по составу. Центральные оси дендритов (зерна), кристаллизующиеся в первую очередь, будут содержать концентрацию компонента B , понижающего температуру солидуса меньше, чем оси дендритов более высоких порядков и междоосные объемы, кристаллизующиеся позднее. Распределение второго компонента A , повышающего температуру солидуса, будет обратным, а именно: сердцевина дендритов и центральные участки зерен оказываются более обогащенными им по сравнению с периферийными участками.

При наличии внутрикристаллической ликвации, микроструктура такого сплава выглядит на шлифах весьма неоднородно. Участки сплава, отличающиеся содержанием компонентов A и B , протравливаются различно, поэтому микроструктура имеет типично дендритную картину, похожую на структуру многофазного сплава. В качестве примера на рис. 31 приведена микроструктура ускоренно охлажденного сплава системы медь — никель с 30 % никеля. Дендритная ликвация в данном сплаве проявляется в том, что центральные оси дендритов обогащены компонентом, повышающим температуру солидуса, — никелем, междендритные участки обогащены медью — компонентом, понижающим температуру солидуса. Медь и никель полностью растворяются друг в друге в твердом состоянии и дают неограниченный твердый рас-

твор. Сплав с внутрикристаллической ликвацией имеет пониженную пластичность и низкую стойкость против коррозии. Микроучастки сплава разного состава при обработке давлением в горячем состоянии (прокатка, прессование и др.) располагаются слоями, отчего возникает строчечная структура, обладающая заметной анизотропией свойств.



Рис. 31. Микроструктура ускоренно охлажденного сплава медь — никель с 30 % никеля

2.1.1. Влияние скорости охлаждения на структуру сплавов, состав которых лежит вблизи точки максимальной предельной растворимости

Рассмотренные примеры с кристаллизацией сплава X (см. рис. 29—30) показаны на сплаве системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Однако возникновение внутрикристаллической ликвации также вероятно и в сплавах, кристаллизующихся с образованием твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов, когда в диаграммах состояния имеются перитектическое или эвтектическое превращения. В этих случаях в сплавах в результате ликвации могут возникнуть и некоторые другие нежелательные явления. Так, наряду с основным твердым раствором, в структуре обнаруживаются участки эвтектики, хотя сплав должен быть только однофазным; в структуре может появиться вторая фаза, хотя, судя по диаграмме состояния, в равновесных условиях ее не должно быть [1, 2].

Рассмотрим диаграмму состояния с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии и с наличием эвтектического превращения (рис. 32). Кристаллизация сплавов в соответствии с диаграммой состояния предполагает очень медленное охлаждение, при котором процесс начинается в условиях небольшого переохлаждения

ниже линии ликвидуса и заканчивается при пересечении линии фигуративных точек сплава с линией солидуса. При каждой температуре этого интервала процессы диффузии, возникающие по объему жидкой и твердой фаз, изменяют их составы в соответствии с условиями равновесия, весовые доли этих фаз определяются по правилу рычага.

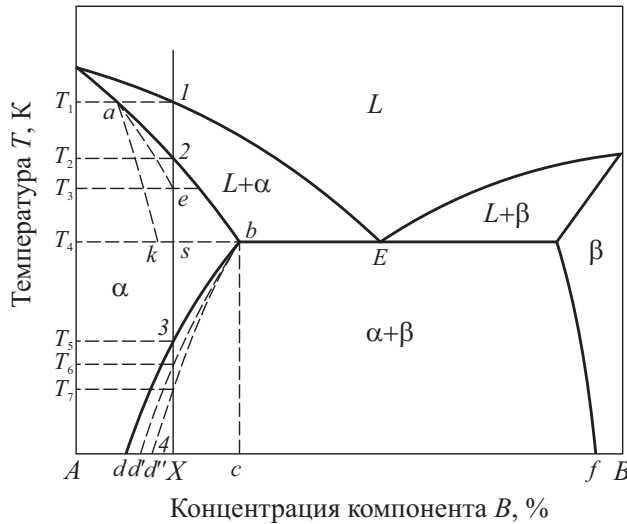


Рис. 32. Схема неравновесной кристаллизации твердого раствора в сплаве X диаграммы состояния с эвтектическим превращением

На практике кристаллизация сплавов развивается в условиях непрерывного охлаждения, и поэтому характер образующихся структур существенно зависит от скорости охлаждения. Чем больше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения, при которой начинается процесс затвердевания, тем меньше времени остается для развития процессов диффузии. Особенно существенные отклонения от равновесных составов, как известно, наблюдаются в возникающих твердых растворах, поскольку процессы диффузии в твердой фазе протекают во много раз медленнее, чем в жидкой. Поэтому в процессе охлаждения, к моменту понижения температуры, химические составы фаз не успевают выравниваться по всему объему, и средний состав кристаллов твердого раствора при данной температуре кристаллизации не соответствует линии солидуса на равновесной диаграмме, а описывается пунктирными линиями (см. рис. 32). Когда средний состав кристаллов будет соответствовать исходному составу жидкого раствора,

тогда кристаллизация закончится. Чем больше скорость охлаждения, тем сильнее отличается средний состав твердого раствора от равновесных значений и тем ниже температура конца кристаллизации [1].

Структура сплавов, имеющих химический состав в интервале точек d – c (см. рис. 32), согласно диаграмме должна состоять из кристаллов α -твердого раствора, состава точки d и β -твердого раствора, состава точки f . Эвтектика в этих сплавах в состоянии равновесия присутствовать не должна.

Увеличение скорости охлаждения при кристаллизации может вызывать значительные изменения в структуре таких сплавов, причем в различных системах данные изменения могут проявляться по-разному, т. к. скорость диффузионных процессов сильно зависит от физической природы компонентов.

Рассмотрим кристаллизацию сплава X (см. рис. 32) при двух скоростях охлаждения — V_1 и V_2 ($V_2 > V_1$). В условиях равновесия структура этого сплава состоит из первичных кристаллов α -твердого раствора, состава точки d и вторичных кристаллов β -твердого раствора, состава точки f . Их количественное соотношение $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{4-f}{d-4}$.

В реальных условиях кристаллизации, например при скоростях V_1 и V_2 , процессы выравнивающей диффузии в твердой фазе не успевают происходить, и поэтому наблюдается явление внутрикристаллической ликвации.

Неоднородный твердый раствор характеризуется средним химическим составом. Линии ae и ak показывают изменение среднего состава α -твердого раствора при скоростях охлаждения V_1 и V_2 соответственно. Линии bd' и bd'' характеризуют начало распада α -твердого раствора при скоростях V_1 и V_2 в связи с уменьшением растворимости компонента B в α -твердом растворе. Этот распад происходит при более низкой температуре, чем в равновесных условиях (явление переохлаждения).

При охлаждении сплава X со скоростью V_1 , его затвердевание закончится при T_3 , когда средний состав твердой фазы совпадет с составом сплава и, при дальнейшем охлаждении (при T_6), из α -твердого раствора начнет выделяться β -раствор (вторичные кристаллы).

После охлаждения структура будет состоять в основном из первичных кристаллов α -твердого раствора и небольшого количества вторичных кристаллов β -твердого раствора.

Если сплав X охлаждать со скоростью V_2 , то средний химический состав первичных кристаллов α будет изменяться по кривой неравновесного солидуса ak . Она не пересекает ординату сплава (вертикаль X) выше температуры эвтектического превращения. Пунктиром продолжим влево линию эвтектического превращения до точки k , условно принимая малую степень переохлаждения жидкой фазы эвтектического состава. В таких условиях в сплаве остается некоторое количество жидкой фазы состава точки E , равное $\frac{k-s}{k-E}$. Эта жидкая фаза состава точки E распадается при температуре T_4 на фазы α и β эвтектического происхождения.

При дальнейшем охлаждении, при T_7 , из α -твердого раствора начнут выделяться вторичные кристаллы β . После окончательного охлаждения структура сплава будет состоять из трех структурных составляющих: первичных кристаллов α раствора состава точки d'' , небольшого количества вторичных кристаллов β и небольшого количества эвтектики ($\alpha + \beta$).

Рассмотрим пример неравновесной кристаллизацией сплава в системе алюминий — медь, диаграмма состояния которой имеет эвтектическое превращение (рис. 33). Кристаллизация сплава с содержанием меди 4 % начнется с образованием α -твердого раствора замещения с ограниченной растворимостью меди в кристаллической решетке алюминия. При последующем ускоренном охлаждении, химический состав α -твердого раствора изменяется в среднем по кривой, соответствующей неравновесному (заниженному) солидусу, в то время как жидкая фаза незначительно отличается по составу от равновесных концентраций, и поэтому можно принять, что она изменяет свой состав согласно ходу линии равновесного ликвидуса.

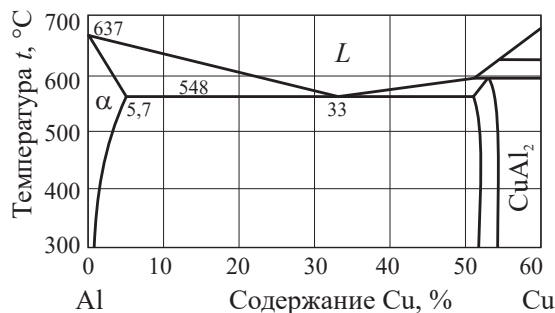


Рис. 33. Диаграмма состояния сплавов системы алюминий — медь [3, 4]

Линия неравновесного солидуса достигнет температуры эвтектического превращения, и незначительное количество жидкой фазы испытает эвтектический распад $L \rightarrow \alpha + \text{CuAl}_2$, который в равновесных условиях для данного сплава отсутствует. Кристаллизация сплава на этом закончится, и в его структуре будут обнаруживаться участки эвтектики ($\alpha + \text{CuAl}_2$), расположенные среди зерен α -твердого раствора (рис. 34). Таким образом, и в этом случае фактическая структура сплава будет отличной от ожидаемой, если исходить из диаграммы состояния и предположения о медленном охлаждении. Образованная эвтектика ($\alpha + \text{CuAl}_2$) будет неравновесной и при соответствующих условиях (высокие температуры нагрева с длительными выдержками) может быть удалена из структуры сплава, однако в быстро охлажденном сплаве при комнатной температуре может находиться длительное время.

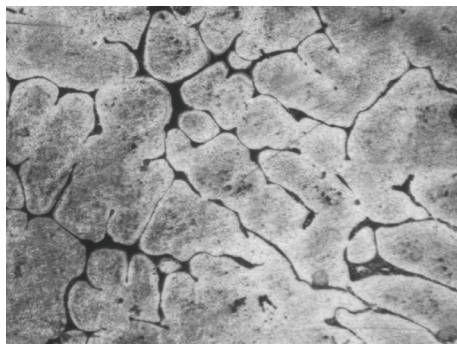


Рис. 34. Структура сплава системы алюминий — медь

Ускоренная кристаллизация сплава X (рис. 35) в системе с наличием перитектического превращения начинается в точке e с образованием α -твердого раствора состава точки f . Изменение среднего химического состава кристаллической фазы при ускоренном охлаждении будет происходить по кривой неравновесного солидуса fn , лежащей ниже линии равновесного солидуса mt . Кристаллизация сплава не закончится в точке g , лежащей на линии солидуса mt , и тогда при температуре, соответствующей положению линии диаграммы tor , жидкая фаза будет иметь концентрацию компонентов, соответствующую точке p . Количество этой жидкой фазы будет определяться по отношению $\frac{ns}{np}$. В сплаве произойдет перитектическое превращение

$\alpha_n + L_p \rightarrow \beta_o$, которое в равновесных условиях для данного сплава отсутствует. Затвердевание на этом закончится, и структура сплава оказывается двухфазной, наряду с α -твердым раствором будет присутствовать небольшое количество β -фазы, хотя равновесная структура сплава должна быть только однофазной (α).

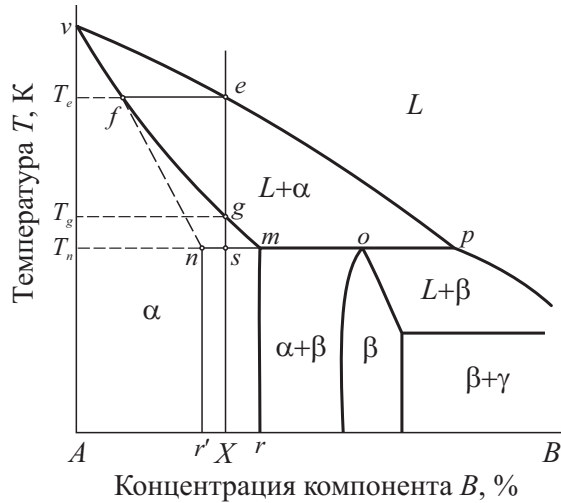


Рис. 35. Схема неравновесной кристаллизации твердого раствора в сплаве X для диаграммы состояния с перитектическим превращением

2.1.2. Факторы, влияющие на степень развития внутрикристаллической ликвации

Ликвация будет выражена сильнее:

- если меньше диффузионная способность ликвирующего элемента, т. е. чем больше его энергия активации в данном твердом растворе;
- больше расстояние по горизонтали между линиями солидуса и ликвидуса и шире температурный интервал кристаллизации;
- выше скорость охлаждения сплава.

Влияние диффузионной способности атомов примеси на степень развития внутрикристаллической ликвации не требует особых пояснений. Ясно, что чем медленнее будут перемещаться атомы примеси в кристаллической решетке твердого раствора в процессе кристалли-

зации, тем в меньшей мере будет выравниваться его химический состав по сечению зерен и тем сильнее будет выражена ликвация.

Поскольку кристаллизация твердого раствора должна сопровождаться взаимодействием его с жидкой фазой, постольку, естественно, чем меньше различаются составы этих фаз, тем легче и полнее будет протекать необходимое взаимодействие. Чем больше расстояние по горизонтали между линиями ликвидуса и солидуса, тем значительнее отличается состав одной фазы от другой и тем сильнее будет развита ликвация (в оловянных бронзах, например, ликвация намного больше, чем в латунях).

Влияние расстояния между линиями ликвидуса и солидуса по вертикали (т. е. температурного интервала кристаллизации) на величину ликвации проявляется через взаимосвязь его с расстоянием между этими линиями диаграммы по горизонтали. Если увеличение расстояния между линиями ликвидуса и солидуса по вертикали сопровождается увеличением расстояния и по горизонтали, то ликвация, при всех прочих условиях, будет выражена сильнее.

Для каждого сплава решающее влияние на ликвацию оказывает скорость охлаждения при кристаллизации. Поскольку увеличение скорости охлаждения будет повышать переохлаждение сплава и тем самым в возрастающей степени замедлять диффузионные процессы, особенно в кристаллической решетке твердого раствора, то внутрикристаллическая ликвация должна усиливаться. Однако опытные данные свидетельствуют о том, что в ряде случаев влияние скорости охлаждения оказывается более сложным, чем однозначное представление об усилении ликвации с увеличением скорости охлаждения. Было замечено при работе со многими сплавами, что превышение каких-то скоростей охлаждения не ведет к дальнейшему увеличению, а приводит к уменьшению внутрикристаллической ликвации. Это, например, наблюдается в ряде цветных сплавов на основе алюминия, меди, других металлов, а также иногда и в стали. В таких случаях влияние скорости охлаждения на величину ликвации, по-видимому, может быть таким, как это показано на рис. 36 [2], т. е. в виде кривой с максимумом. Следует отметить, что если в одних сплавах ослабление ликвации наблюдается при применении очень высоких скоростей охлаждения (порядка десятков тысяч градусов в секунду), реализуемых только в условиях специальных лабораторных опытов, то в других сплавах ликвация уменьшается в том диапазоне скоростей охлаждения, который соот-

ветствует практическим условиям затвердевания металла при литье (в кокиль) или при сварке.



Рис. 36. Схема влияния скорости охлаждения на степень развития внутрикристаллической ликвации

Как же можно объяснить такое двойственное влияние скорости охлаждения на развитие внутрикристаллической ликвации? Наиболее надежное объяснение этого состоит в том, что при высоких скоростях охлаждения в некоторых сплавах, особенно в малых объемах, диффузионная кристаллизация заменяется бездиффузионной. Эта замена одного механизма кристаллизации другим может иметь место в разных случаях в большей или меньшей мере.

При бездиффузионной кристаллизации жидкая фаза сплава превращается в твердый раствор того же химического состава. Отпадает необходимость разделительной и внутрифазовой диффузии в жидкой фазе процессов перераспределения состава между фазами. Естественно, что нет диффузионных процессов и в твердом растворе. Поэтому скорость бездиффузионной кристаллизации, как правило, значительно выше скорости избирательной (диффузионной) кристаллизации. Пока в сплаве имеет место только избирательная диффузионная кристаллизация, увеличение скорости охлаждения будет усиливать внутрикристаллическую ликвацию. При возникновении бездиффузионной кристаллизации (наряду с избирательной) увеличение скорости охлаждения будет уменьшать ликвацию. Постепенно роль диффузионных процессов будет все более ослабевать, возможность перераспределения составов между метастабильным твердым раствором и жидкой фазой будет также уменьшаться, и, наконец, при каких-то высоких значениях скорости охлаждения, кристаллизация сплава может совершаться полностью бездиффузионным путем.

Бездиффузионная кристаллизация может проявляться особенно заметно в тех сплавах, в которых диффузионные процессы в твердом растворе развиваются замедленно.

2.1.3. Константа равновесного распределения и коэффициент ликвации

Для сравнительной оценки степени развития ликвации того или иного элемента в сплаве вводится понятие о константе равновесного распределения и коэффициенте ликвации. За константу равновесного распределения принимают отношение концентрации примеси или растворенного компонента (понижающего температуру кристаллизации сплава) в кристаллах твердой фазы к концентрации того же компонента в жидкой фазе (рис. 37)

$$K = C_S / C_L = \text{const},$$

где K — константа равновесного распределения; C_S — концентрация примеси или растворенного компонента в кристаллах твердой фазы; C_L — концентрация того же компонента в жидкой фазе.

Для вычисления величины K , линии ликвидуса и солидуса диаграммы состояния, соответствующей двойной системе, условно принимают за прямые линии, что, при наличии малых содержаний примеси, вполне допустимо. При принятых условиях, величина K всегда будет постоянной и меньше единицы, тогда величина коэффициента ликвации высчитывается как разница $(1 - K)$.

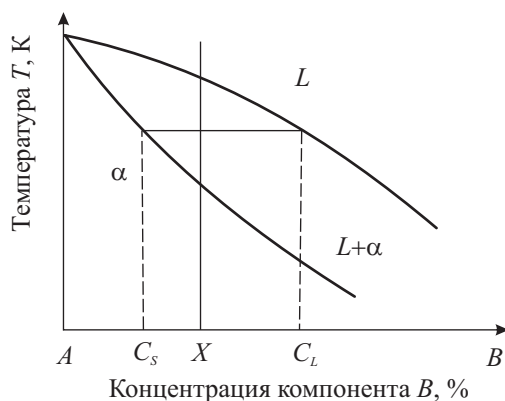


Рис. 37. Схема для подсчета величины константы равновесного распределения K и коэффициента ликвации $(1 - K)$ компонента B в сплаве X

Следовательно, чем меньше константа равновесного распределения и чем больше коэффициент ликвации, тем сильнее, при прочих равных условиях ликвирует данная примесь во взятом сплаве.

Наиболее изучены константы равновесного распределения и коэффициента ликвации различных элементов в стали. В таблице приведены значения K и $(1 - K)$ для сплавов на основе железа.

Константы равновесного распределения K и коэффициента ликвации $(1 - K)$ компонента для сплавов на основе железа

Элемент	K	$1 - K$	Элемент	K	$1 - K$
Углерод	0,13	0,87	Хром	0,95	0,05
Сера	0,05	0,95	Молибден	0,70	0,30
Фосфор	0,07	0,93	Вольфрам	0,95	0,05
Кислород	0,10	0,90	Ванадий	0,90	0,10
Медь	0,56	0,44	Титан	0,95	0,05
Марганец	0,84	0,16	Алюминий	0,92	0,08
Кремний	0,66	0,34	Кобальт	0,92	0,08
Никель	0,80	0,20			

Из приведенных в таблице данных видно, что в стали наиболее сильно ликвируют сера, фосфор, углерод и кислород, другие же элементы ликвируют значительно меньше.

2.1.4. Способы уменьшения внутрикристаллической ликвации в сплавах

Как же можно уменьшить степень развития внутрикристаллической ликвации в сплавах при производстве слитков и отливок? Напрашивающийся путь решения задачи — искусственным замедлением охлаждения с тем, чтобы объемная диффузия в твердом растворе как можно полнее выравнивала его состав, в большинстве случаев нереален, т. к. на практике это трудно осуществить, и, кроме того, плох тем, что при этом будет усиливаться так называемая зональная ликвация, являющаяся еще бóльшим пороком сплавов. При промышленном производстве слитки различных сплавов обычно охлаждаются быстро, однако не настолько, чтобы имела место бездиффузионная кристаллизация. Поэтому слитки ряда цветных сплавов (медных, алюминиевых и магниевых) и легированных сталей после окончания кристаллизации подвергают специальной термической обработке, целью которой являет-

ся уменьшить или полностью ликвидировать внутрикристаллическую ликвацию. Называется такая обработка гомогенизацией, или диффузионным отжигом. Выполняется она путем нагрева металла до высоких температур с длительной выдержкой, иногда исчисляемой многими часами. При высокой температуре в зернах твердого раствора дополнительно развиваются диффузионные процессы, выравнивающие их состав. Происходит диффузия атомов более тугоплавкого компонента из центральных участков зерен к их границам, в то же время атомы второго менее тугоплавкого компонента двигаются навстречу первым — от границ зерен к центру. Периодичность сегрегации (расстояние между осями дендритов) вместе с коэффициентом диффузии представляют собой наиболее важные факторы, определяющие кинетику гомогенизации твердого раствора при внутрикристаллической ликвации, поскольку именно на это расстояние должны продиффундировать атомы сплава. Имеется эмпирическое соотношение, связывающее расстояние между осями дендритов d с временем τ , в течение которого сплав при охлаждении продолжает оставаться в температурной области между ликвидусом и солидусом,

$$d = d_0 \cdot \tau^n.$$

Показатель степени n в этом уравнении находится в пределах от 0,3 до 0,6. Из этого следует, что, увеличивая скорость охлаждения при кристаллизации, т. е. уменьшая τ , можно уменьшить расстояние между осями дендритов, т. е. сократить пути диффузии при гомогенизации. Например, в алюминиевых сплавах можно изменять расстояние между осями дендритов от 100 до 0,1 мкм. Чем выше температура нагрева, тем больше величина коэффициента диффузии D и тем быстрее совершается отжиг. Выравнивание состава ускоряется и в случае мелкого зерна отливки и более тонких ветвей дендритов, т. к. при этом сокращаются диффузионные пути. А такая структура металла возникает при быстром охлаждении расплава. Следовательно, ускоренно охлажденные отливки гомогенизируются быстрее, чем отливки, охлажденные замедленно. Наконец, следует отметить и то обстоятельство, что наиболее энергично гомогенизация совершается в первые часы выдержки при отжиге и с течением времени постепенно замедляется. Это объясняется тем, что в процессе отжига уменьшается градиент концентраций, под влиянием которого совершается диффузия атомов компонентов в твердом растворе.

Важным моментом при проведении диффузионного отжига является выбор температуры нагрева. Как было указано ранее, чем выше будет нагрев, тем быстрее и полнее произойдет гомогенизация сплава. Обычно нагрев производится до температур, лежащих несколько ниже температуры равновесного солидуса ($T_{\text{наг}} = (0,8...0,9)T_0$, где T_0 — температура равновесного солидуса). Однако нагрев следует производить очень осторожно, с учетом данных практики затвердевания конкретных отливок, т. к. реальная температура конца кристаллизации может оказаться немного ниже.

Структура отожженного сплава — твердого раствора, ставшего однородным, выглядит, как структура чистого металла (рис. 38). Многие механические, химические и технологические свойства при этом заметно улучшаются. В частности, растут прочность и пластичность сплава, а также его коррозионная стойкость.

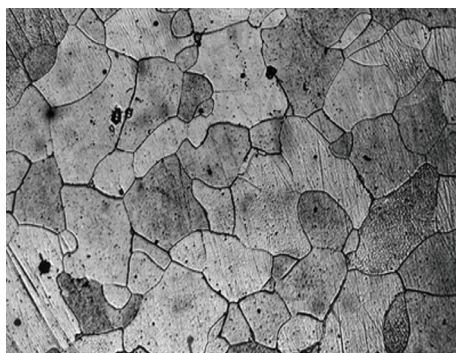


Рис. 38. Микроструктура сплава медь — никель (30 % никеля) после гомогенизации [3]

2.2. Зональная ликвация

Зональной ликвацией называют неоднородность по химическому составу, наблюдаемую между различными участками слитка. Данный вид ликвации встречается в различных формах. Условно различают неоднородность состава по поперечному сечению слитка (по горизонтали) и по высоте (по вертикали).

2.2.1. Ликвация по поперечному сечению слитка

Ликвация по поперечному сечению слитка наблюдается в сплавах, в которых возможна кристаллизация с образованием фаз переменного химического состава (твердых растворов, промежуточных фаз). Чаще всего она проявляется в том, что наружные слои слитка обогащены компонентом, повышающим температуру солидуса, а внутренние слои — компонентом, понижающим солидус. Такая зональная ликвация называется прямой. Объясняется она естественным ходом кристаллизации слитка в изложнице, когда сначала формируются его наружные слои, а потом внутренние. Но при этой последовательности в образовании сечения слитка кристаллизующаяся жидкая фаза согласно ходу линии ликвидуса диаграммы состояния обогащается компонентом, снижающим температуру кристаллизации сплава (рис. 39). В таком случае в застывающем слитке, при движении от его поверхности к центру, уменьшается концентрация компонента, повышающего температуру кристаллизации, и соответственно растет концентрация компонента, снижающего температуру кристаллизации.

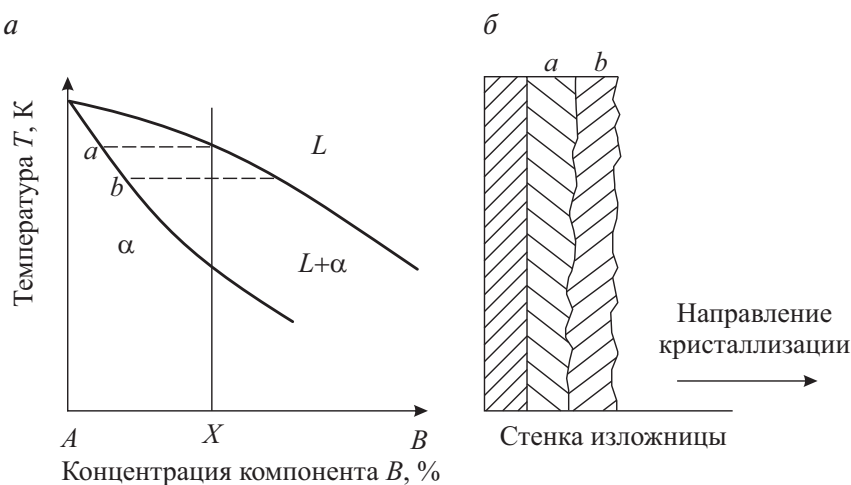


Рис. 39. Схема изменения концентрации компонента B в сплаве X при возникновении прямой зональной ликвации:

a — диаграмма состояния; b — распределение слоев в изложнице

Формально прямая зональная ликвация проявляется потому, что диффузия в твердой фазе не в состоянии выравнять состав по объему всего слитка. Установлено [1], что в крупных слитках, охлажда-

ющихся медленно, прямая зональная ликвация развита сильнее, чем в слитках малого сечения, которые охлаждаются быстрее.

Степень развития зональной ликвации существенно зависит от скорости охлаждения и в общем виде может быть представлена, как и для внутрикристаллической ликвации, кривой с максимумом (рис. 40).



Рис. 40. Схема влияния скорости охлаждения на степень развития зональной ликвации

Если слиток охлаждается с очень малой скоростью, то ликвации в нем не будет. Особенность кристаллизации в таком случае состоит в том, что кристаллы твердого раствора возникают и растут одновременно во всем объеме жидкой фазы, т. к. температура ее все время будет во всех точках почти одинакова. Жидкая фаза, изменяя свой состав согласно равновесной линии ликвидуса, по мере снижения температуры будет кристаллизоваться на растущих дендритах твердого раствора, состав которого при этом будет изменяться в соответствии с равновесной линией солидуса. Процессы диффузии в обеих фазах доходят до конца, и в застывшем слитке химический состав сплава будет однородным как в микро-, так и макрообъемах, следовательно, в сплаве не будет ни внутрикристаллической, ни зональной ликвации [1, 2].

При каких-то невысоких, умеренных скоростях кристаллизации оказывается неравномерное охлаждение залитого в изложницу расплава. В таком случае наиболее интенсивно снижается температура сначала в поверхностных, а затем с меньшей скоростью — в более глубоких объемах жидкой фазы. В слитке происходит объемно-последовательная кристаллизация, в процессе которой первые порции твердой фазы сначала возникают в наружных слоях слитка, а затем, по мере снижения температуры жидкой фазы, — в участках, распо-

ложенных ближе к центру. Перед растущими кристаллами твердой фазы жидкая фаза обогащена компонентом, снижающим температуру кристаллизации. Чем больше жидкая фаза, остающаяся в центре изложницы, будет обогащаться легкоплавким компонентом, тем сильнее будет выражена зональная ликвация. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения приводит к тому, что жидкая фаза в меньшей мере успевает обогатиться компонентом, понижающим температуру солидуса. В этих условиях химический состав расплава в центральной части слитка будет в меньшей степени отличаться от исходного состава сплава, следовательно, и химический состав твердого раствора центральных участков слитка также будет менее отличаться от состава поверхностных слоев, т. е. зональная ликвация будет выражена слабее [5, 6].

Ослабление зональной ликвации при очень высоких скоростях охлаждения обусловлено возникновением бездиффузионной кристаллизации, и тогда естественно, что химический состав твердого раствора будет одинаковым по всему слитку. Однако появление бездиффузионной кристаллизации в крупных слитках оказывается маловероятным.

Значительно реже встречается так называемая обратная ликвация, когда наружные слои слитка обогащены компонентом, понижающим температуру солидуса, внутренние — компонентом, повышающим ее. Замечено [3], что обратная ликвация возникает в ряде сплавов (медь — олово, алюминий — медь и др.) при охлаждении их с высокими скоростями. Существует мнение, что обратная ликвация вызывается тем, что на заключительной стадии кристаллизации слитка жидкая фаза, обогащенная легкоплавким компонентом и находящаяся во внутренних объемах слитка, под влиянием давления от выделяющихся из расплава газов по междендритным каналам и другими путями продавливается к наружным слоям слитка и тем самым искусственно повышает в них концентрацию этого легкоплавкого компонента.

Прямая и обратная зональные ликвации не уничтожаются ни диффузионным отжигом, ни горячей пластической деформацией. Для уменьшения развития зональной ликвации по поперечному сечению слитка, металлурги применяют специальные меры по созданию нужной формы слитка и условий их охлаждения.

2.2.2. Ликвация по высоте слитка

Данный вид ликвации проявляется в том, что средний химический состав верха слитка отличается от состава низа, что обусловлено различием в структуре верхних и нижних частей слитка. Ликвация по высоте слитка обычно встречается в сплавах, кристаллизующихся как смеси различных фаз при условии заметной разницы удельного веса у компонентов; она называется ликвацией по удельному весу. В этих сплавах, при медленном их охлаждении, при кристаллизации создаются условия, когда тяжелые кристаллические образования опускаются к низу слитка, а более легкие — всплывают к верху слитка. Так создается структурная неоднородность сплава по высоте слитка, т. е. зональная ликвация. Рассмотрим возможную ликвацию по удельному весу на примере сплава системы свинец — сурьма (рис. 41).

Удельный вес свинца $11\,340\text{ кг/м}^3$, удельный вес сурьмы $6\,690\text{ кг/м}^3$. В заэвтекктическом сплаве, содержащем более 13 % сурьмы (например с 20 % сурьмы), согласно диаграмме состояния кристаллизация начнется в точке *1* на линии ликвидуса *BC* с выделения первичных кристаллов сурьмы. Будучи легче жидкой фазы, эти кристаллы имеют возможность всплывать к верху слитка.

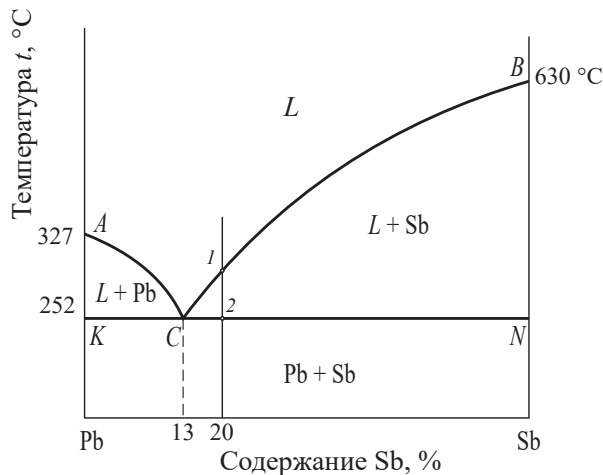


Рис. 41. Диаграмма состояния системы свинец — сурьма и схема кристаллизации сплава с 20 % сурьмы [4]

Жидкая фаза в процессе кристаллизации сплава обогащается более тяжелыми компонентом — свинцом и, наконец, достигнув эвтек-

тической концентрации (13 % сурьмы + 87 % свинца), при температуре 252 °С (в точке 2) превращается в эвтектику, состоящую из мелкой смеси кристаллов свинца и сурьмы. Полученный сплав должен иметь микроструктуру, состоящую из первичных (избыточных) кристаллов сурьмы и эвтектики. Но, в результате медленного охлаждения сплава, структура по высоте слитка выглядит весьма неоднородно. В верхней части отливки имеется много кристаллов сурьмы, окруженных эвтектикой, далее, при движении к низу отливки, количество кристаллов сурьмы уменьшается, в нижней части отливки видна одна эвтектика. Более того, нередко внизу отливки на фоне эвтектики вместо сурьмы видны кристаллы свинца в виде дендритов темного цвета. Заметим, что такой микроструктурой обладают доэвтектические сплавы, содержащие менее 13 % сурьмы. Наличие зерен свинца на фоне эвтектики в заэвтектическом сплаве объясняется особенностями кристаллизации эвтектики при медленном охлаждении.

Эвтектическая кристаллизация начинается с того, что в жидкой фазе эвтектической концентрации сначала имеет место раздельное образование кристаллов обоих компонентов. Кристаллы свинца и сурьмы возникают порознь и начинают медленно расти навстречу друг другу. На начальном этапе эвтектического превращения, при медленном охлаждении, некоторые зерна сурьмы всплывают кверху отливки, где и до этого находилось много зерен сурьмы первичного происхождения, а зерна свинца опускаются вниз. Кристаллизация жидкой фазы на сравнительно мелкую смесь особого строения двух кристаллических фаз, т. е. образование смеси, которую обычно называют эвтектикой, начнется позднее, когда зерна обеих фаз придут в соприкосновение. Таким образом по высоте слитка формируются три зоны с различной структурой (рис. 42). В верхней части слитка наблюдается структура заэвтектического сплава — первичные кристаллы сурьмы и эвтектическая смесь (Pb + Sb), в центральной части слитка — структура эвтектического сплава, состоящая только из эвтектики (Pb + Sb), в нижней части может быть зафиксирована структура доэвтектического сплава с избыточными кристаллами свинца.

Известно [3], что сплавы свинца с сурьмой являются баббитами (подшипниковыми сплавами), из которых изготавливают вкладыши к подшипникам. Структура вкладыша неоднородна и состоит из твердых включений и мягкой основы. После непродолжительной работы на поверхности вкладыша образуется микрорельеф, а именно: высту-

пают твердые включения, между которыми удерживается смазка (так называемый «принцип Шарпи»). Чтобы смазка равномерно распределялась, необходимо формирование однородной структуры в этих сплавах.

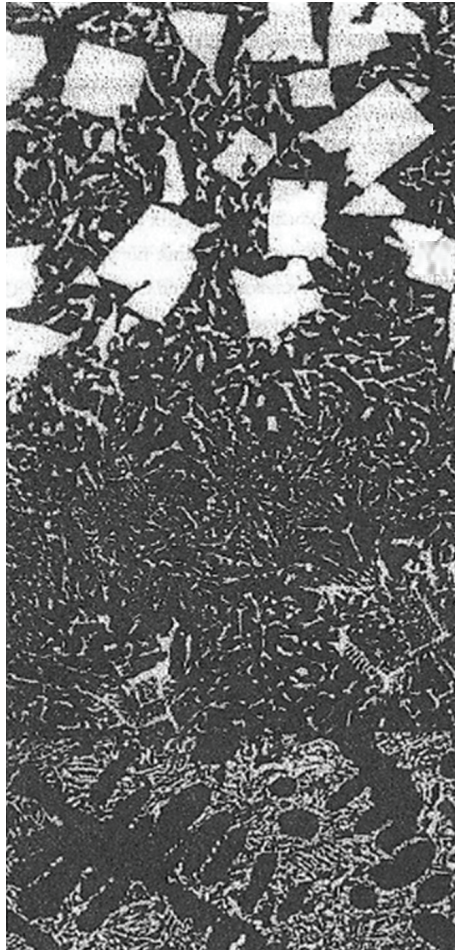


Рис. 42. Микроструктура по высоте медленно охлажденного сплава системы свинец — сурьма с 20 % сурьмы

Итак, ликвация по удельному весу будет развита тем сильнее, чем медленнее охлаждается сплав. Следовательно, для предотвращения образования ликвации по удельному весу, сплавы следует охлаждать быстро. В этом случае легкие первичные кристаллы сурьмы не успевают подняться на поверхность слитка и получается однородная струк-

тура (рис. 43). Однако при кристаллизации больших масс сплава это сделать трудно.

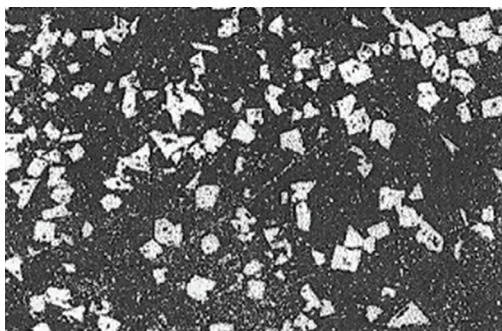


Рис. 43. Микроструктура быстро охлажденного сплава системы свинец — сурьма с 20 % сурьмы

Для того чтобы предотвратить возникновение ликвации по удельному весу, в сплав вводят третий компонент с таким расчетом, чтобы эта добавка образовывала с одним из основных компонентов химическое соединение. Будучи более тугоплавким, оно, при охлаждении сплава, начнет выделяться в первую очередь и своими тонкими, сильно разветвленными осями дендритов воспрепятствует разделению структурных элементов сплава по высоте слитка. В рассматриваемый нами заэвтектический сплав свинца с сурьмой дополнительно вводят немного меди (около 1 %). Медь с сурьмой образует химическое соединение Cu_2Sb в игольчатой и ветвистой форме. Эти кристаллы, выделяясь первыми, в жидкой фазе механически препятствуют возникновению ликвации по удельному весу (рис. 44) [3].



Рис. 44. Микроструктура сплава свинец — сурьма (20 % сурьмы) с дополнительным легированием медью

Склонностью к ликвации по высоте слитка обладают баббиты системы олово — сурьма, в которых для предотвращения неоднородности по химическому составу также вводят медь (до 6 %). Медь с оловом образует тугоплавкие химические соединения CuSn и Cu_6Sn_5 , которые мешают всплытию твердых легких кристаллов β -фазы и предупреждают ликвацию по удельному весу (рис. 45) [3].

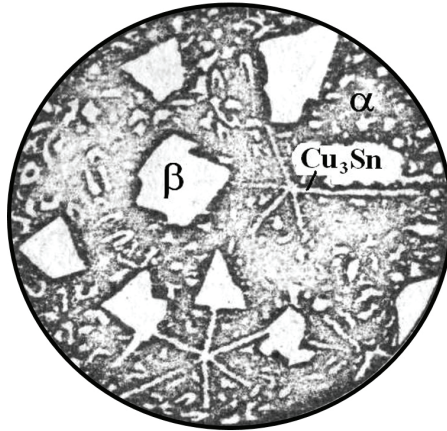


Рис. 45. Микроструктура баббита системы олово — сурьма

2.2.3. Расслоение жидкой фазы

Явление расслоения одной жидкой фазы на две различных по составу жидкости с последующим возникновением различной структуры по высоте слитка является разновидностью ликвации по удельному весу. Расслоение наблюдается в сплавах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Для примера возьмем систему из свинца и цинка (рис. 46).

При охлаждении сплава, проходящего через область несмешиваемости (например с 30 % цинка), в интервале температур t_1 – t_2 первоначально однородная жидкая фаза расслаивается на две жидкие фазы, одна из которых обогащается свинцом (изменение химического состава происходит по левой ветви кривой несмешиваемости), а другая — цинком (изменение химического состава происходит по правой ветви кривой несмешиваемости). Жидкая фаза с высокой концентрацией свинца (обозначим ее L_1) скапливается внизу слитка, а жидкая

фаза с высокой концентрацией цинка (обозначим ее L_2) располагается слоем сверху. При температуре 418°C (точка 2) в сплаве происходит монотектическое превращение, состоящее в том, что жидкая фаза верхнего слоя (L_2) состава точки B выделяет из себя кристаллы цинка и, обедняясь ими, превращается в жидкость, богатую свинцом (L_1), состава точки A , т.е. увеличивает ее общее количество. На этом жидкость L_1 израсходовалась.

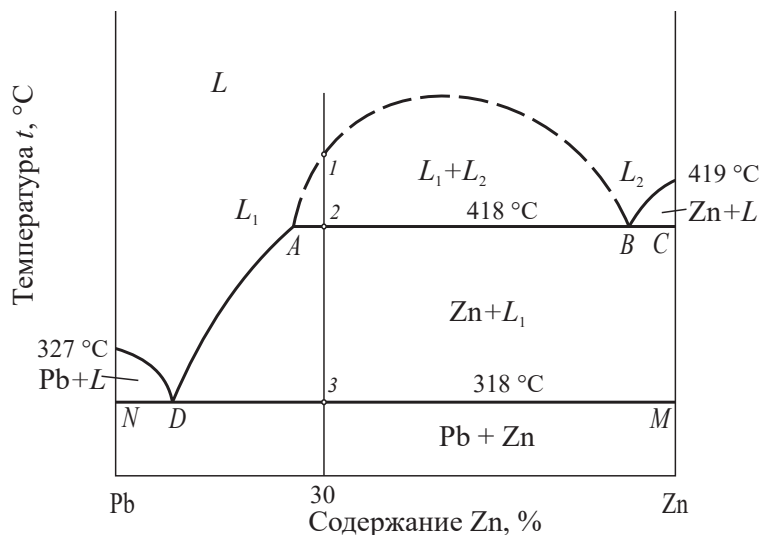


Рис. 46. Диаграмма состояния системы свинец — цинк и схема кристаллизации сплава с 30 % цинка [4]

Выделившиеся при монотектическом превращении кристаллы цинка всплывают к верху слитка. В процессе последующего охлаждения в интервале температур $t_2 - t_3$, жидкая фаза L_1 , изменяя свой состав по линии ликвидуса AD , выделяет из себя также цинк, кристаллы которого уходят к верху слитка. При температуре 318°C , в точке 3 в сплаве происходит эвтектическое превращение, когда жидкость состава точки D превращается в эвтектическую смесь свинца и цинка. Необходимо иметь в виду, что эта жидкость содержала очень много свинца и располагалась внизу застывшего слитка. Таким образом, структура сплава состоит из слоя чистого цинка, расположенного вверху слитка. На макрошлифе такого сплава светлый верхний слой является цинком, а темный нижний слой — эвтектикой (смесью свинца и цинка) (рис. 47).

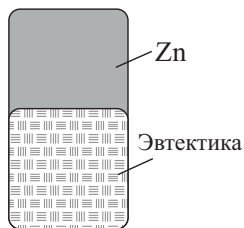


Рис. 47. Макроструктура сплава с зональной ликвацией (расслоением) по высоте слитка

Быстрое охлаждение сплава от температуры, лежащей под кривой расслоения (между температурами t_1 – t_2 на рис. 46), мало влияет на уменьшение этой ликвации. Высокий нагрев сплава до достижения им однофазного жидкого состояния (выше температуры t_1) и последующее быстрое охлаждение, тщательное перемешивание и встряхивание являются приемами, препятствующими явлению расслоения и возникновению зональной ликвации по высоте слитка.

Ликвация по удельному весу для любых отливок является, конечно, их недостатком. Однако само явление разделения фаз, которое при этом происходит, было в некоторых случаях производственной практики использовано в целях получения положительного эффекта. Так, часто используется процесс ликвации как метод удаления из расплавов примесей или извлечения ценных металлов. Например, на этом построен один из методов рафинирования свинца от меди и серебра. На ликвации по удельному весу также основана очистка жидкого чугуна от серы в форме сернистого марганца.

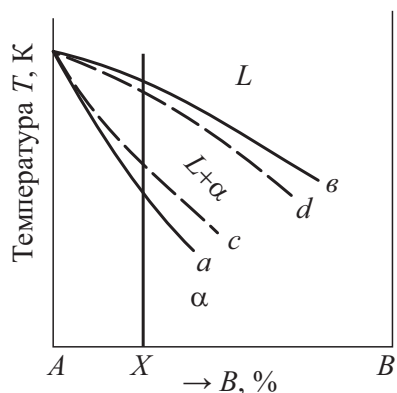
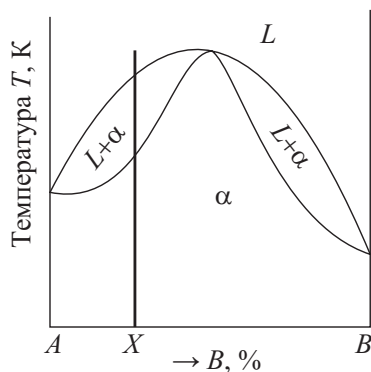
Описанные выше закономерности явления ликвации, наблюдаемые в сплавах, были сделаны на основе представлений об особенностях кинетики кристаллизации сплавов. Эти данные в общем дают возможность понять основные причины возникновения ликвации и факторы, оказывающие влияние на ее развитие.

Контрольные вопросы

1. Каким компонентом будут обогащены центральные части зерен и каким — периферия зерен твердого раствора (по сравнению

со средним составом) в сплаве X , если в нем имеется дендритная ликвация?

2. Как влияет увеличение скорости охлаждения сплава при его кристаллизации на степень развития дендритной ликвации?
3. Каким путем можно устранить (ослабить) дендритную ликвацию, возникшую в сплаве?
4. Что называется зональной ликвацией?
5. Препятствием для развития какой ликвации служит добавка в сплав нового компонента, в результате чего при кристаллизации вначале образуются разветвленные дендриты химических соединений?
6. Какое влияние окажет малая диффузионная способность атомов компонентов на степень дендритной ликвации в сплаве?
7. Как влияет дендритная ликвация на свойства сплава?
8. Какая зональная ликвация называется прямой?
9. Какое влияние оказывает увеличение скорости охлаждения сплава при его кристаллизации на степень развития ликвации по удельному весу?
10. Будет ли разница в степени развития дендритной ликвации в сплаве X , если он кристаллизуется в одном случае по диаграмме состояния системы $a-v$ (сплошные линии), а в другом случае по диаграмме состояния системы $c-d$ (штриховые линии)?
11. В чем состоит термическая операция — гомогенизация (диффузионный отжиг), применяемая для устранения дендритной ликвации в сплавах?
12. Какая зональная ликвация называется обратной?
13. В чем заключается ликвация по удельному весу?
14. В зернах каких кристаллических фаз может иметь место дендритная ликвация?



15. Как изменятся свойства сплава, имеющего дендритную ликвацию после диффузионного отжига (гомогенизации)?
16. Какое влияние оказывает увеличение скорости охлаждения сплава при его кристаллизации на степень развития прямой зональной ликвации?
17. Существует ли связь между шириной температурного интервала кристаллизации сплава и степенью развития в слитке зональной прямой ликвации?
18. Какая ликвация называется дендритной, или внутрикристаллической?
19. Каким путем можно устранить возникшую в сплаве зональную ликвацию?
20. Если в сплаве, наряду с избирательной кристаллизацией, будет иметь место бездиффузионная кристаллизация, то как это скажется на степени развития дендритной ликвации?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Новиков, И. И. Металловедение, термообработка и рентгенография / И. И. Новиков, Г. Б. Строгонов, А. И. Новиков. — Москва : МИСИС, 1994. — 470 с.
2. Физическое металловедение : учебник для вузов / С. В. Грачев, В. Р. Бараз, А. А. Богатов, В. П. Швейкин. — Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2009. — 548 с. — ISBN 5-321-00049-2.
3. Цветные металлы и сплавы : учебное пособие / Т. В. Мальцева, Н. Н. Озерец, А. В. Левина, Е. А. Ишина. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 176 с. — ISBN 978-5-7996-2598-6.
4. Березовская, В. В. Диаграммы состояния двойных систем : учебное пособие / В. В. Березовская, Н. Н. Озерец, М. А. Гервасьев. — 2-е изд., испр. и доп. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 200 с. — ISBN 978-5-7996-2266-4.
5. Златкина, А. С. Структура металлов и методы ее исследования. Кристаллизация металлов. Двойные сплавы : учебное пособие / А. С. Златкина, Ю. Л. Кириллов. — Свердловск : Изд-во УПИ им. С. М. Кирова, 1978. — 80 с.
6. Бокштейн, С. З. Строение и свойства металлических сплавов / С. З. Бокштейн. — Москва : Металлургия, 1971. — 496 с.
7. Мальцева, Л. А. Материаловедение : учебное пособие / Л. А. Мальцева, М. А. Гервасьев. — 3-е изд. перераб. и доп. — Екатеринбург : УрФУ, 2012. — 344 с. — ISBN 978-5-321-02122-4.
8. Мальцева, Л. А. Материаловедение : учебное пособие / Л. А. Мальцева, В. И. Гроховский, Т. В. Мальцева ; науч. ред. В. Р. Бараз ; М-во образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : УрФУ, 2014. — 200 с. — ISBN 978-5-321-02423-2.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Кристаллизация сплавов, состав которых находится вблизи точки предельной растворимости компонентов

Цель лабораторной работы № 1 — найти в структуре сплава эвтектику, которая не должна в нем присутствовать в состоянии равновесия.

Материал исследования — сплавы систем алюминий — медь или олово — висмут задаются преподавателем.

Порядок выполнения работы.

1. Начертить диаграмму состояния для сплавов, указанных преподавателем. Расставить на диаграмме фазы.

2. Провести фигуративную линию сплава, лежащую вблизи точки максимальной растворимости компонентов, заданных преподавателем.

3. Согласно цели работы описать кристаллизацию сплава в неравновесных условиях. Пояснить, чем полученная структура может отличаться от равновесной.

4. Изучить микроструктуру заданного сплава и зарисовать ее. Подписать структурные составляющие на рисунке.

5. Описать полученную структуру сплава с учетом кинетики кристаллизации этого сплава.

6. Сделать краткие выводы.

Образец оформления отчета о лабораторной работе № 1

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Кафедра металловедения

ОТЧЕТ

о лабораторной работе № 1

**Кристаллизация сплавов, состав которых находится вблизи точки
предельной растворимости компонентов**

Студенты группы _____

Преподаватель _____

Екатеринбург 20__

Цель работы _____

Материал: _____

Порядок выполнения работы:

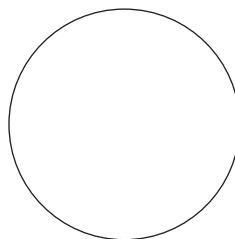
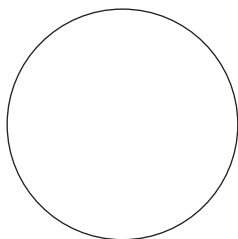
1.

2.

...

Изложение теоретического материала, характеризующего происходящие явления, с использованием диаграммы состояния заданного сплава.

Описать изучаемые структуры и зарисовать их.



Вывод:

2. Кристаллизация эвтектических сплавов

Цель лабораторной работы № 2 — выяснить влияние скорости охлаждения на структуру эвтектического сплава.

Материал исследования — сплавы системы кадмий — висмут или цинк — сурьма задаются преподавателем.

Порядок выполнения работы.

1. Изучить структуру двух шлифов эвтектического состава на примере системы по выбору преподавателя. Для приготовления шлифов в фарфоровых тиглях выплавляли два слитка: один массой 15 г с охлаждением после расплавления в толстостенной металлической изложнице; другой слиток массой 30 г охладили вместе с тиглем в муфеле, нагретом до 250 °С. После полного затвердевания из двух слитков приготовили шлифы по высоте слитка. Приготовленные шлифы протравивали хлорным железом для выявления микроструктуры.

2. Зарисовать структуру двух слитков, подписать необходимые структурные составляющие согласно диаграмме состояния.

3. Сравнить структуру слитков и найти различия, связанные со скоростями охлаждения.

4. Сделать краткие выводы.

Образец оформления отчета о лабораторной работе № 2

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Кафедра металловедения

ОТЧЕТ
о лабораторной работе № 2
Кристаллизация эвтектических сплавов

Студенты группы _____

Преподаватель _____

Екатеринбург 20__

Цель работы _____

Материал: _____

Порядок выполнения работы:

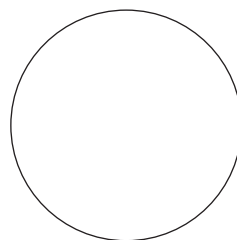
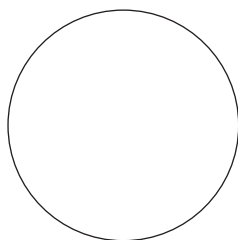
1.

2.

...

Изложение теоретического материала, характеризующего происходящие явления, с использованием диаграммы состояния заданного сплава.

Описать изучаемые структуры и зарисовать их.



Вывод:

3. Ликвация в сплавах

Задача 1. Внутрикристаллическая (дедритная) ликвация

Цель лабораторной работы — выяснить влияние диффузионного отжига на микроструктуру сплава с наличием ликвации.

Материал исследования — сплав системы медь — никель с 30 % никеля.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить микрошлиф на взятом образце литого сплава меди с 30 % никеля. Протравить водным раствором хлорного железа. Изучить и зарисовать неоднородную структуру твердого раствора.

2. Подвергнуть образец такого же сплава диффузионному отжигу при температуре от 1050 до 1100 °С с выдержкой от 1 до 1,5 ч и охладить на воздухе. Приготовить микрошлиф и протравить водным раствором хлорного железа.

3. В отчете описать особенности структуры литого сплава, объяснить причины ее образования. Обосновать выбранную температуру диффузионного отжига. Указать причины и суть явлений, вызывающих изменение структуры сплава после отжига.

Задача 2. Ликвация по удельному весу

Цель лабораторной работы — выяснить влияние скорости охлаждения и введения в сплав добавки меди на структуру сплава системы свинец — сурьма.

Материал исследования — сплав системы свинец — сурьма с 20 % сурьмы.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить три микрошлифа (одинаковых в процентном соотношении компонентов) системы свинец — сурьма с 20 % сурьмы и 80 % свинца. Один микрошлиф получен из слитка заданного состава, закристаллизованного из расплава после медленного охлаждения. Второй шлиф изготовлен из слитка такого же состава, но отлитого в толстостенную изложницу для быстрого охлаждения. Третий шлиф получен из сплава такого же состава, в расплав которого перед разливкой добавили стружку меди в количестве от 3 до 5 % от общего веса сплава и медленно охладили, как и первый сплав.

2. Изучить и зарисовать структуру сплавов в различных участках по высоте слитков.

3. В отчете описать суть явлений ликвации по удельному весу в сплавах свинца с сурьмой. Указать, как влияет скорость охлаждения и добавка меди на степень развития ликвации.

Задача 3. Явление расслоения жидкой фазы в сплавах

Цель лабораторной работы — познакомиться с явлением расслоения в жидкой фазе в сплаве системы свинец — цинк.

Материал исследования — сплав системы свинец — цинк с 30 % цинка.

Порядок выполнения работы.

1. Приготовить шлиф сплава с 30 % цинка, 70 % свинца. Зарисовать структуру.

2. В отчете объяснить причину получения неоднородной макроструктуры заданного сплава по высоте слитка при выбранных условиях производства сплава.

Образец оформления отчета о лабораторной работе № 3

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Кафедра металловедения

ОТЧЕТ о лабораторной работе № 3 **Ликвация в сплавах**

Студенты группы _____

Преподаватель _____

Екатеринбург 20__

Задача 1: Внутрикристаллическая (дедритная) ликвация

Цель работы _____

Материал: _____

Порядок выполнения работы:

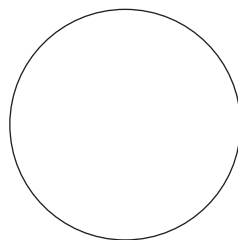
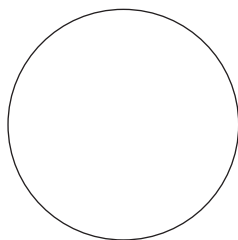
1.

2.

...

Описать особенности формирования структуры литого сплава в равновесных условиях и при ускоренном охлаждении, объяснить причины образования внутрикристаллической ликвации. Обосновать выбранную температуру диффузионного отжига. Указать причины и суть явлений, вызывающих изменение структуры сплава после отжига.

Зарисовать микроструктуру ускоренно охлажденного сплава и структуру после отжига.



Задача 2: Ликвация по удельному весу

Цель работы _____

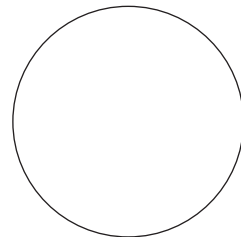
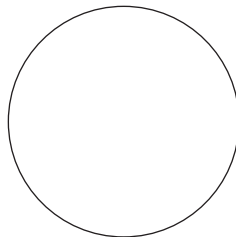
Материал: _____

Порядок выполнения работы:

- 1.
- 2.
- ...

Изучить и зарисовать структуру сплавов в различных участках по высоте слитков при медленном охлаждении. Описать суть явлений ликвации по удельному весу в сплавах свинца с сурьмой. Указать, как влияет скорость охлаждения и добавка меди на степень развития ликвации.

Зарисовать микроструктуру сплава после медленного охлаждения, структуру после быстрого охлаждения и добавки меди.



Задача 3: Явление расслоения жидкой фазы в сплавах

Цель работы _____

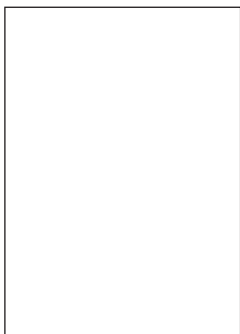
Материал: _____

Порядок выполнения работы:

- 1.
- 2.
- ...

Объяснить причину получения неоднородной макроструктуры заданного сплава по высоте слитка при выбранных условиях производства сплава.

Зарисовать микроструктуру сплава.



Вывод:

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ.....	6
1.1. Термодинамические условия равновесия фаз в сплавах	6
1.2. Роль поверхностной энергии.....	13
1.3. Закон о конкурирующих возможностях превращения	15
1.4. Диффузионное перемещение границы раздела фаз	16
1.5. Закономерности диффузионного перемещения границы раздела фаз	18
1.6. Кристаллизация твердых растворов при постоянной температуре	23
1.7. Диффузионная и бездиффузионная кристаллизация сплавов	27
1.8. Особенности кристаллизации эвтектических сплавов	32
1.9. Особенности кристаллизации доэвтектических и заэвтектических сплавов	42
Контрольные вопросы.....	45
2. ЛИКВАЦИЯ В СПЛАВАХ.....	47
2.1. Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация	48
2.2. Зональная ликвация.....	65
Контрольные вопросы.....	75
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	78
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	79

Учебное издание

Ишина Елена Александровна
Кудряшова Наталья Николаевна
Маслова Ольга Владимировна

**НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ.
КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ**

Редактор И. В. Меркурьева
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 12.03.2021. Формат 70×100/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 7,4.
Уч.-изд. л. 5,1. Тираж 30 экз. Заказ 7.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>



ИШИНА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

Доцент кафедры металловедения УрФУ, кандидат технических наук. Научные интересы связаны с разработкой оптимального состава конструкционных сталей с различной степенью стабильности аустенита, обеспечивающих сочетание повышенных прочностных свойств и характеристик трещиностойкости. Автор более 40 печатных работ. Награждена почетной грамотой администрации города Екатеринбурга и благодарственным письмом Законодательного собрания Свердловской области.



КУДРЯШОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

Доцент кафедры металловедения УрФУ, кандидат технических наук. Основное научное направление — разработка составов и упрочняющих технологий высокопрочных сталей и сплавов аустенитного класса для приборостроения, специального машиностроения и медицины. Автор более 100 научных трудов, имеет 3 патента на изобретение.



МАСЛОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА

Старший преподаватель кафедры металловедения УрФУ. Тема диссертации и дальнейшие научные разработки связаны с исследованием ионного облучения поверхности мартенситно-стареющих сталей в целях повышения прочности и износостойкости поверхности. Автор более 40 научных трудов и 1 учебного пособия.